



Estudio termodinámico de la adsorción de parabenos desde solución acuosa sobre carbones activados modificados con sales metálicas

M.Sc. Astrid Roxanna Moreno Marengo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2020

Estudio termodinámico de la adsorción de parabenos desde solución acuosa sobre carbones activados modificados con sales metálicas

M.Sc. Astrid Roxanna Moreno Marengo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctora en Ciencias-Química

Director (a):
Doctora Liliana Giraldo Gutiérrez

Línea de Investigación:
Termodinámica
Grupo de Investigación:
Calorimetría

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Química
Bogotá, Colombia
2020

A mi personita favorita Emma

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincera gratitud a todas aquellas personas que aportaron con sus acciones, palabras o simplemente con el estar allí acompañándome, para la realización y culminación de este trabajo.

A la profesora Liliana Giraldo Gutiérrez, por aceptarme y permitirme ser una integrante del grupo de Calorimetría. Por brindarme su confianza. Al profesor Juan Carlos Moreno-Piraján y a los integrantes del Grupo de Sólidos Porosos y Calorimetría de la Universidad de los Andes por su colaboración constante. Al profesor Fernando Gómez por su amistad.

A la Universidad Nacional de Colombia por ser parte de mi formación académica y personal. Al Colciencias y Colfuturo por el apoyo económico otorgado en la convocatoria 727 de doctorados nacionales.

Agradezco de manera especial al Doctor Pablo Danilo Húmpola de la Universidad Nacional del Litoral en Argentina, por su amabilidad, apoyo y colaboración durante mi estancia en su grupo de investigación.

Finalmente pero no menos importantes,

A mi mamá Ana Rosa, por su apoyo incondicional. A mi papá Guillermo, por su ejemplo como persona y aunque ya no pueda compartir este logro conmigo, sé que estaría orgulloso. A mi muñequita hermosa Emma, por ser mi todo.

Resumen

Los parabenos son compuestos orgánicos utilizados como conservantes en productos de cuidado personal, productos farmacéuticos, alimenticios e industriales. Siendo considerados como contaminantes emergentes debido a su actividad estrogénica, revelando una problemática ambiental de alto impacto. En esta investigación se prepararon una serie de carbones activados a partir de cuesco de palma africana (*Elaeis guineensis*) por modificación química con soluciones de CaCl_2 y MgCl_2 variando la concentración entre 1- 2 % p/v con activación física a 973 K y 1173 K en atmósfera de CO_2 , con el fin de evaluar su influencia en las propiedades químicas y texturales de la adsorción de parabenos de cadena alifática desde el metil al butilparabeno desde solución acuosa. Las características fisicoquímicas de los sólidos se evaluaron en la adsorción de parabenos alifáticos lineales desde solución acuosa a 281 K y 291 K.

Los carbones activados obtenidos son esencialmente microporos, los cuales desarrollaron mayores características texturales con el incremento en la temperatura de activación y la disminución en la concentración de agente activante, lo que favorece la adsorción de los parabenos encontrando capacidades de adsorción entre 76,3 y 269,2 mg.g^{-1} . De igual forma las impregnaciones modificaron la química superficial, cambiando de esta manera las interacciones establecidas entre la superficie del carbón activado con los parabenos y el solvente.

Los datos obtenidos del estudio de adsorción fueron complementados con determinaciones calorimétricas encontrando que el proceso de adsorción es de naturaleza exotérmica y física con entalpías de inmersión entre -3,59 y -52,12 J.g^{-1} , que involucra las interacciones parabeno-carbón activado y solvente-carbón activado, mientras que la interacción específica entre el parabeno y el carbón activado es de naturaleza endotérmica que requiere de energía para el desplazamiento del solvente de la superficie del carbón activado, por lo que el proceso de adsorción se favorece con el aumento de la temperatura.

Palabras clave: Parabenos, carbón activado, adsorción, activación química, calorimetría de inmersión

Abstract

Parabens are organic compounds used as preservatives in personal care, pharmaceutical, food, and industrial products. Being considered as emerging pollutants due to its estrogenic activity, revealing a high impact environmental problem. In this research, a series of activated carbons were prepared from African palm shell (*Elaeis guineensis*) by chemical modification with CaCl_2 and MgCl_2 solutions varying the concentration between 1-2% w/v with physical activation at 973 K and 1173 K in an atmosphere of CO_2 were prepared. The physicochemical characteristics of the solids were evaluated in the adsorption of linear aliphatic parabens from aqueous solution at 281 K and 291 K.

The activated carbons obtained are essentially micropores, which developed greater textural characteristics with the increase in the activation temperature and the decrease in the concentration of the activating agent, which favors the adsorption of parabens, finding adsorption capacities between 76.3 and 269.2 mg.g^{-1} . In the same way, the impregnations modified the surface chemistry, thus changing the interactions established between the surface of activated carbon with parabens and the solvent.

The data obtained from the adsorption study were complemented with calorimetric determinations, finding that the adsorption process is exothermic and physical in nature with immersion enthalpies between -3.59 and -52.12 J.g^{-1} , which involves the interactions paraben-activated carbon and solvent-activated carbon, while the specific interaction between paraben and activated carbon is endothermic in nature, requiring energy to displace the solvent from the surface of activated carbon, so the adsorption process is favored with increasing temperature.

Keywords: Parabens, activated carbon, adsorption, chemical activation, immersion calorimetry

Contenido

	Pág.
Resumen	VII
Lista de figuras.....	XI
Lista de tablas	XIII
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XIV
Introducción	17
1. Aspectos teóricos	21
1.1 Contaminantes emergentes	21
1.2 Parabenos	23
1.2.1 Impacto de los parabenos	25
1.2.2 Tratamientos para la eliminación de parabenos	26
1.3 Adsorción.....	29
1.3.1 Factores que influyen en el proceso de adsorción.....	31
1.3.2 Isotermas de adsorción en fase líquida	32
1.3.3 Equilibrio de adsorción	33
1.3.4 Cinética del proceso de adsorción.....	37
1.4 Carbón activado.....	41
1.4.1 Preparación de carbones activados	44
1.4.2 Activación con sales metálicas.....	46
1.4.3 Caracterización fisicoquímica de los carbones activados	48
1.5 Termodinámica del proceso de adsorción.....	59
1.5.1 Calorimetría de inmersión	61
2. Métodos experimentales.....	63
2.1 Preparación de los carbones activados	63
2.2 Caracterización textural de los carbones activados	65
2.2.1 Adsorción de N ₂ a 77 K y CO ₂ a 273 K.....	65
2.3 Caracterización de grupos funcionales	65
2.3.1 Titulaciones Boehm.....	65
2.3.2 Punto de carga cero.....	66
2.3.3 Titulaciones potenciométricas	66
2.3.4 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)	66
2.4 Calorimetría de inmersión	67
2.5 Ensayos de adsorción en solución acuosa	68
2.5.1 Estudio cinético	69

2.5.2	Estudio del equilibrio de adsorción.....	69
3.	Características fisicoquímicas de los carbones activados.....	70
3.1	Fisorción de gases.....	71
3.1.1	Caracterización textural	71
3.1.2	Efecto de la concentración del agente activante	75
3.1.3	Distribución de tamaño de poro	77
3.2	Caracterización de la química superficial.....	79
3.2.1	Titulaciones Boehm y punto de carga cero	79
3.2.1	Titulaciones potenciométricas.....	82
3.2.2	Espectroscopía DR-FTIR.....	85
3.3	Calorimetrías de inmersión en agua y benceno.....	87
4.	Adsorción de parabenos sobre carbón activado desde solución acuosa.....	91
4.1	Estudio de la adsorción de parabenos desde solución acuosa.....	91
4.2	Cinética del proceso de adsorción.....	99
4.3	Efecto de la temperatura en la adsorción de parabenos.....	107
4.4	Análisis termodinámico de la adsorción de parabenos desde solución acuosa	109
4.4.1	Calorimetría de inmersión en las soluciones de parabenos	110
4.4.2	Entalpía de interacción	112
4.4.3	Esponaneidad del proceso de adsorción de parabenos en solución acuosa.....	116
5.	Influencia de las características fisicoquímicas y energéticas en el estudio de la adsorción de parabenos.....	119
6.	Conclusiones y recomendaciones	128
6.1	Conclusiones.....	128
6.2	Recomendaciones.....	130
A.	Anexo: Producción científica.....	131
	Bibliografía	133

Lista de figuras

	<u>Pág.</u>
Figura 1-1: Clasificación de las isothermas de adsorción.....	32
Figura 1-2: Mecanismo del proceso de adsorción.....	38
Figura 1-3: Representación esquemática de un carbón activado.....	42
Figura 1-4: Representación esquemática de los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del carbón activado.	43
Figura 1-5: Clasificación de las isothermas de adsorción propuestas por la IUPAC...	49
Figura 1-6: Clasificación de los bucles de histéresis.	51
Figura 1-7: Modelo esquemático de las superficies equipotenciales de Polanyi.	54
Figura 2-1: Sólidos empleados en el estudio	64
Figura 2-2: Esquema del microcalorímetro de conducción.....	67
Figura 3-1: Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los carbones activados.	71
Figura 3-2: Efecto de la concentración en los parámetros texturales de los carbones activados obtenidos a 1173 K.....	76
Figura 3-3: Distribuciones de tamaño de poro de los carbones activados utilizando el modelo QSDFT.	78
Figura 3-4: Relación entre la concentración de grupos oxigenados y el punto de carga cero de los carbones activados a 1173 K con la concentración del agente activante.	81
Figura 3-5: Distribuciones de pK_a y curvas de unión protónica de los carbones activados a 1173 K.....	84
Figura 3-6: Espectros infrarrojos (FTIR) de los carbones activados a 1173 K.....	86
Figura 3-7: Relación entre la entalpía de inmersión en benceno con el área BET y el factor hidrofóbico de los carbones activados.	89
Figura 3-8: Efecto de la concentración de grupos básicos sobre la entalpía de inmersión en benceno y el punto de carga cero.	89
Figura 3-9: Relación entre la entalpía de inmersión en agua con la concentración de grupos oxigenados.	90
Figura 4-1: Isothermas de adsorción en solución acuosa de los parabenos a 291 ± 1 K sobre los carbones activados a 1173 K.	92
Figura 4-2: Variación en la capacidad de adsorción en relación con las propiedades de los parabenos.....	97
Figura 4-3: Cinéticas del proceso de adsorción de parabenos a 291 ± 1 K.....	100
Figura 4-4: Ajuste de los datos cinéticos al modelo de difusión intrapartícula.	104

Figura 4-5:	Relación entre la constante de difusión con las características físicoquímicas de los parabenos	106
Figura 4-6:	Efecto del cambio de temperatura en la adsorción de los parabenos sobre el carbón activado GC1-1173.....	108
Figura 4-7:	Efecto del cambio de temperatura en la adsorción de los parabenos sobre el carbón activado GM1-1173.	108
Figura 4-8:	Curvas calorimétricas de la inmersión del carbón activado GM1-1173 en agua y las soluciones de BP y MP a alta y baja concentración.	112
Figura 4-9:	Contribución entálpica de la cadena alifática en las interacciones de los parabenos con los carbones activados.	115
Figura 4-10:	Contribución entálpica derivada del grupo fenol presente en la estructura de los parabenos.	116
Figura 5-1:	Relación entre la capacidad de adsorción de los parabenos y el volumen de microporo de los carbones activados.	120
Figura 5-2:	Influencia del efecto estérico y la hidrofobicidad de los parabenos en la orientación para el ingreso a los microporos estrechos.....	120
Figura 5-3:	Influencia del volumen de microporo (a) y el contenido de grupos oxigenados (b) en la entalpía de interacción de los carbones activados con los parabenos.....	122
Figura 5-4:	Correlación entre la cobertura superficial y la entalpía de interacción de los carbones activados a la concentración de 200 mg.L ⁻¹	123
Figura 5-5:	Relación entre la capacidad de adsorción de los parabenos y el contenido de grupos ácidos de los carbones activados.....	124
Figura 5-6:	Relación entre la capacidad de adsorción de los parabenos y el contenido de grupos fenólicos (a) y lactónicos (b) de los carbones activados.	125
Figura 5-7:	Influencia del contenido de grupos fenólicos en la entalpía de inmersión de los carbones activados en las soluciones de parabenos a 200 mg.L ⁻¹	126
Figura 5-8:	Interacciones propuestas en la adsorción de parabenos.....	127

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Contaminantes emergentes más representativos.....	22
Tabla 1-2: Propiedades fisicoquímicas de los parabenos bajo estudio	24
Tabla 1-3: Métodos convencionales y avanzados empleados en la eliminación de productos de cuidado personal en aguas residuales.	27
Tabla 1-4: Características principales de la adsorción física y química.	30
Tabla 2-1: Parámetros para la verificación del contenido de calcio y magnesio en los carbones activados.	64
Tabla 3-1: Rendimientos de los carbones activados.	70
Tabla 3-2: Parámetros texturales de los carbones activados a partir de las isotermas de N ₂ a 77 K y CO ₂ a 273 K.	73
Tabla 3-3: Características químicas de los carbones activados (mmol.g ⁻¹).	80
Tabla 3-4: Distribución de pK _a y contenido de grupos superficiales por valor de pK _a (mmol.g ⁻¹) determinados por titulación potenciométrica.....	85
Tabla 3-5: Entalpías de inmersión en agua y benceno de los carbones activados.	88
Tabla 4-1: Parámetros de ajuste a los modelos de equilibrio a 291 ± 1 K.	94
Tabla 4-2: Porcentajes de ionización de los parabenos en solución acuosa en función del pH de equilibrio.....	98
Tabla 4-3: Parámetros de ajuste a los modelos cinéticos de los carbones activados a 1173 K.....	101
Tabla 4-4: Parámetros de ajuste al modelo de difusión intrapartícula de los carbones activados a 1173 K.....	105
Tabla 4-5: Parámetros de ajuste a los modelos de Freundlich y Sips a 281 ± 1 K.....	107
Tabla 4-6: Entalpías de inmersión (J.g ⁻¹) de los carbones activados en las soluciones de los parabenos (mg.L ⁻¹).....	110
Tabla 4-7: Entalpías de interacción (J.g ⁻¹) de los carbones activados en las soluciones de los parabenos (mg.L ⁻¹).....	113
Tabla 4-8: Entalpías de interacción de los carbones activados relacionadas con la contribución entálpica de la cadena alifática del grupo éster en los parabenos (J.g ⁻¹). ..	115
Tabla 4-9: Caracterización termodinámica del proceso de adsorción de parabenos sobre los carbones activados a 1173 K.	117

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad
ΔG	Energía de Gibbs	KJ.mol ⁻¹
ΔH_{inm}	Entalpía de inmersión	J.g ⁻¹
ΔH_{int}	Entalpía de interacción	J.g ⁻¹
ΔH	Entalpía molar	KJ.mol ⁻¹
ΔS	Entropía	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹

Subíndices

Subíndice	Término
CAG	Carbón activado granular
e	Equilibrio
F	Freundlich
L	Langmuir
m	Máxima
PB	Parabeno
RP	Redlich-Peterson
solv	solvente
973	Temperatura de activación (K)
1173	Temperatura de activación (K)

Abreviaturas

Abreviatura	Término
a	Constante cinética de quimisorción a cobertura cero ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
a_{RP}	Parámetro Redlich-Peterson (L.mg^{-1}) ^{β}
b	Extensión de la superficie cubierta y constante de desorción (g.min^{-1})
BP	Butilparabeno
c	Constante del modelo de difusión relacionada con el espesor de capa (mg.g^{-1})
C_e	Concentración de soluto en el equilibrio (mg.L^{-1})
C_o	Concentración inicial de soluto en la solución (mg.L^{-1})
C_t	Concentración de soluto en la solución a un tiempo dado, t (mg.L^{-1})
CP	Cuesco de palma africana
$EDCs$	Disruptores endocrinos químicos
EP	Etilparabeno
FH_b	Factor hidrofóbico, cociente entre la entalpía de inmersión en benceno y agua
$GC1$	Carbón activado granular impregnado con solución de CaCl_2 al 1%
$GC2$	Carbón activado granular impregnado con solución de CaCl_2 al 2%
CP	Carbón activado granular activado físicamente con CO_2 a 1173 K
$GM1$	Carbón activado granular impregnado con solución de MgCl_2 al 1%
$GM2$	Carbón activado granular impregnado con solución de MgCl_2 al 2%
h	Velocidad de adsorción inicial a $t \rightarrow 0$ ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
k_1	Constante cinética de pseudo-primer orden (min^{-1})
k_2	Constante cinética de pseudo-segundo orden ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)
k_{AV}	Constante cinética de Avrami (min^{-1})
K_F	Constante relacionada con la capacidad de adsorción (mg.g^{-1}) (L.mg^{-1}) ^{$1/n$}
K_L	Constante de Langmuir relacionada con la afinidad de sitios activos (L.mg^{-1})
K_S	Constante de equilibrio de Sips (L.mg^{-1})
K_{RP}	Parámetro de Redlich-Peterson (L.g^{-1})
k_d	Constante cinética del modelo de difusión intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)
$\text{Log } K_{ow}$	Coefficiente de partición octanol/agua
m	Masa de adsorbente adicionada (g)
MP	Metilparabeno
n_{AV}	Constante de Avrami relacionada con el orden de reacción
n_F	Constante de Freundlich relacionada con la intensidad de la adsorción
n_S	Constante de Sips relacionada con la heterogeneidad del sólido
pH_{PCC}	pH en el punto de carga cero
$PPCP$	Productos de cuidado personal
PP	Propilparabeno
PPO	Modelo cinético de pseudo primer orden
PSO	Modelo cinético de pseudo segundo orden
$PTARs$	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
Q_e	Cantidad de adsorbato adherido al adsorbente en el equilibrio (mg.g^{-1})
Q_m	Capacidad máxima de adsorción para formar una monocapa (mg.g^{-1})
Q_t	Cantidad de adsorbato adherido al adsorbente a un tiempo dado, t (mg.g^{-1})
S_{BET}	Área superficial evaluada por el modelo BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
V	Volumen de la solución de adsorbato usada (L)
V_o	Volumen de microporo ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
V_{meso}	Volumen de mesoporo ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
V_n	Volumen de microporosidad estrecha ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
V_T	Volumen total ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)

Introducción

El agua es un recurso natural limitado, necesario para el desarrollo y sostenimiento de la vida, constituyendo una parte esencial de todo ecosistema. Como consecuencia del rápido desarrollo humano y económico, sumado al uso inadecuado que se ha hecho de ella se ha presentado un alarmante deterioro en cuanto a su calidad. Durante décadas, diversas actividades antropogénicas que conforman nuestra vida cotidiana han liberado toneladas de sustancias biológicamente activas a través de las aguas residuales entre las que se incluyen las urbanas, industriales y de origen agrícola, generando graves problemas de contaminación del agua.

Entre los diferentes tipos de contaminantes, se encuentran los denominados contaminantes emergentes, cuyo estudio e investigación se ha priorizado en los principales organismos dedicados a la protección de la salud pública y medioambiental, como la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Agencia de Protección Ambiental (EPA) [1] o la Comisión Europea [2,3]. El riesgo asociado con la presencia de estos contaminantes en el medio ambiente no se debe tanto a su toxicidad aguda sino a su genotoxicidad, al desarrollo de resistencia a patógenos y a alteraciones endocrinas debido a la exposición continuada, principalmente de los organismos acuáticos a estos contaminantes. Muchos de éstos son clasificados como cancerígenos, disruptores endocrinos o con otros efectos tóxicos para los seres humanos y el ecosistema [4–6].

Los parabenos son compuestos orgánicos con numerosas propiedades que promueven su uso como conservantes, lo que ha contribuido a su producción generalizada, estando presentes en aproximadamente el 80% de los productos de cuidado personal, así como en productos farmacéuticos, alimenticios e industriales [7]. Siendo considerados como contaminantes emergentes [1,8], dado que diversos estudios han sugerido la actividad estrogénica y el potencial carcinogénico de estos, revelando una problemática ambiental de alto impacto [3]. La importancia que se concede al tratamiento de este tipo de contaminantes emergentes radica en la actividad estrogénica que parece incrementarse a medida que aumenta la longitud y ramificación del éster alquílico [7,9], por lo tanto, el butilparabeno tiene los mayores efectos estrogénicos entre los parabenos de alquilo no ramificados [10]. Aunque los principales estudios en seres vivos se han desarrollado en peces y ratas, los resultados obtenidos con estas últimas se consideran generalmente como un modelo apropiado para posibles efectos en seres humanos [2].

Numerosos estudios a nivel mundial han detectado la presencia de diferentes grupos de contaminantes en aguas residuales a concentraciones tan altas de hasta miles de partes por billón (ppb) y partes por trillón (ppt), lo que demuestra que los tratamientos convencionales de separación como coagulación, floculación y precipitación, aplicados en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTARs) no son lo suficientemente efectivos en la eliminación de la mayoría de los contaminantes emergentes, al punto que se ha detectado que muchos compuestos persisten sin alteración alguna aún después de aplicar los tratamientos [11]. Aunque la eliminación de parabenos en plantas de tratamiento convencionales es eficiente, todavía se encuentran residuos de parabenos en las aguas residuales [13]. También cabe destacar que los métodos de tratamiento de aguas residuales como la cloración, el tratamiento con dióxido de cloro y la ozonización generan una variedad de subproductos con posibles efectos disruptores endocrinos que pueden llegar a ser potencialmente más tóxicos para los humanos y otros organismos biológicos que los parabenos originales [14,15].

La adsorción sobre carbón activado ha sido ampliamente estudiada, siendo la principal aplicación del carbón activado como material adsorbente, debido a que se caracteriza por tener altos valores de área y una química superficial capaz de interactuar con los solutos que se desean adsorber, debido a la presencia de una variedad de grupos funcionales susceptibles de ser modificados por métodos físicos y químicos, lo que permite obtener un adsorbente versátil para diferentes procesos y solutos [16,17]. Y ha adquirido una notable importancia debido a que la adsorción se considera una opción amigable con el medio ambiente, por ser un método sencillo y atractivo para la eliminación de diversos contaminantes en aguas como colorantes [18], metales pesados [19–21] y varios tipos de contaminantes emergentes [22–25]. Sin embargo, existen pocos estudios en los que se utilice en la adsorción de parabenos.

Los precursores para la obtención de carbones activados son diversos y en general cualquier material con un alto contenido de carbono como los compuestos lignocelulósicos, son los más empleados en su elaboración. Muchos de estos compuestos lignocelulósicos hacen parte de los residuos orgánicos constituyendo cerca del 70% del volumen total de los desechos generados, por tal motivo la importancia del aprovechamiento de estos empieza a adquirir una mayor dimensión por el acelerado crecimiento urbanístico y la necesidad de reutilizar materias primas desechadas [26].

Colombia es el cuarto productor de aceite de palma africana (*Elaeis guineensis*) a nivel mundial y el primero en América. Esta producción genera una gran cantidad de subproductos dentro de los que se encuentran aproximadamente tres mil toneladas de cuesco al año. El cuesco constituye un precursor lignocelulósico, que se obtiene como subproducto de la extracción de la almendra del fruto y corresponde al exocarpio de esta. Dentro de las formas de aprovechamiento de este se destaca que el 67% es utilizado como combustible para calderas y el 33% restante es utilizado para compostaje, acondicionador de plantaciones y venta a otras industrias [27,28], aunque también se ha establecido en diversos estudios que es adecuado para la preparación de carbón activado debido a que

presenta un contenido de carbono de alrededor del 51% [29]. Se han realizado varios estudios utilizando el carbón activado de cuesco de palma en la eliminación de diversos contaminantes [30–32], incluidos los gases de efecto invernadero [33–35].

Diversos agentes activantes como H_3PO_4 , KOH y ZnCl_2 , han sido ampliamente empleados en la preparación de carbones activados debido al desarrollo de características texturales definidas. La activación con sales metálicas deshidratantes como lo son el CaCl_2 y MgCl_2 ha sido menos estudiada en comparación con los anteriores, sin embargo, algunos de los trabajos realizados evidencian el desarrollo de micro y mesoporosidad en los carbones activados, debido a que estas sales catalizan la reacción de gasificación del material lignocelulósico [36,37] y previene en parte la formación de alquitranes pesados, los cuales pueden bloquear la estructura porosa, por lo que la activación con dichas sales permite la formación de poros abiertos, lo que favorece su accesibilidad y por ende la adsorción.

El proceso de adsorción también está relacionado con el establecimiento de interacciones entre la molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente, que posee sitios activos generados durante el proceso de activación, dependiendo de las condiciones de preparación de los adsorbentes. La intensidad de las interacciones entre el soluto y el carbón activado se puede determinar mediante la entalpía de inmersión del carbón activado en el líquido de interés y eso permite relacionar las propiedades físicas y químicas del carbón activado con la capacidad de adsorción de los compuestos que están en solución. Así mismo, el estudio del tipo de interacciones que se presentan en los sistemas de adsorción son un factor clave del entendimiento del equilibrio de adsorción y su relación con la termodinámica del proceso.

En el marco descrito anteriormente, este trabajo de investigación presenta la preparación y caracterización de carbones activados granulares obtenidos a partir cuesco de palma africana (*Elaeis guineensis*) activados químicamente con soluciones de sales metálicas de CaCl_2 y MgCl_2 a diferentes concentraciones, los cuales generan diferentes características en los sólidos obtenidos. Estos se desarrollan tanto por el interés básico de establecer sus características, como por sus posibles aplicaciones en procesos de descontaminación aplicados al estudio de la adsorción de la serie de parabenos alquílicos de cadena lineal que van del metil al butilparabeno. Los datos obtenidos del proceso de adsorción son complementados con determinaciones calorimétricas cuyo parámetro termodinámico conocido como entalpía de inmersión está asociado con el calor generado en el sistema cuando un sólido entra en contacto con un líquido de inmersión y es producto de las interacciones adsorbato-adsorbente-solvente.

1. Aspectos teóricos

Durante décadas, el comportamiento de diversos compuestos químicos en el medio ambiente se ha convertido en un tema extremadamente importante. Debido a esto se han desarrollado una gran cantidad de investigaciones centradas en el estudio de contaminantes químicos prioritarios presentes en el medio ambiente los cuales se encuentran regulados o reglamentados como lo son los metales pesados, colorantes, plaguicidas, hidrocarburos policíclicos aromáticos o las dioxinas [6]. No obstante, en los últimos años, el desarrollo de métodos analíticos nuevos y más sensibles ha permitido advertir de la presencia de otros contaminantes, no necesariamente nuevos pero si potencialmente peligrosos denominados como contaminantes emergentes [38].

1.1 Contaminantes emergentes

Los contaminantes emergentes son compuestos químicos que generalmente incluyen sustancias que a menudo han estado presentes en el medio ambiente, de los cuales se desconoce su presencia o la información sobre el impacto que ocasionan es insuficiente, razón por la cual muchos de ellos no se encuentran regulados. En Europa, la Unión Europea (UE) mediante la Directiva Marco de Agua desarrolló una lista de sustancias prioritarias publicadas en la Decisión 2455/2001, que luego fue ampliada en la Directiva del Parlamento Europeo (Directiva 2013/39/UE). En Estados Unidos, la regulación de compuestos químicos en el medio ambiente está dentro del ámbito de la Agencia de Protección Ambiental (EPA), que de igual manera ha propuesto una lista de sustancias candidatas a contaminantes que hacen parte de productos farmacéuticos y de cuidado personal entre otros [39]. Por el contrario, en la mayoría de los países latinoamericanos se hace evidente la carencia normativa que regula la calidad de agua para consumo humano. Colombia y Brasil son de los pocos países de Latinoamérica y el Caribe que desarrollan acciones de vigilancia de la calidad del agua para consumo humano [40]. En Colombia, el Decreto 1575/2007 establece el Sistema para la Protección y Control de la Calidad del Agua para Consumo Humano, pero no incluye valores límite para productos farmacéuticos y productos de cuidado personal (PPCP). Por otro lado, la Resolución 2115/2007 regula la presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) y pesticidas en el agua, mientras que otros compuestos químicos emergentes no son objeto de regulación [41]. Los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y sistemas de alcantarillado público, son regulados por la Resolución 0631/2015 en la que se establecen valores límites máximos permisibles de vertimientos puntuales y actividades productivas de la industria

colombiana, pero no se tienen en cuenta parámetros dirigidos a regular las concentraciones de contaminantes emergentes. De manera que la UE y Estados Unidos. están a la vanguardia en cuanto al interés y esfuerzos respecto al desarrollo de una normativa dirigida a vigilar la calidad del agua que incluya los compuestos químicos emergentes.

Entre los contaminantes emergentes se incluyen residuos de productos de cuidado personal (PPCP) y de limpieza, así como aditivos industriales, compuestos farmacéuticos y drogas de abuso, utilizados en la industria, hogares y hospitales. Se estima que la producción mundial de productos farmacéuticos y de cuidado personal aumenta un 3% cada año, razón por la cual se genera una continua introducción de estos en el medio ambiente, dado que no todo es utilizado o absorbido por el organismo, llegando así a formar parte de las aguas residuales. En la Tabla 1-1 se muestra un listado con algunos de los contaminantes emergentes más representativos.

Tabla 1-1: Contaminantes emergentes más representativos [42].

Grupo de contaminantes	Subgrupo	Compuestos químicos emergentes
Productos de cuidado personal (PPCP)	Parabenos	Metil-, etil-, propil-, butil y bencilparabeno
	Filtros solares	Benzofenonas, cinamato, bencilidenos, octocrileno, canfor 4-metilbenzilideno
	Fragancias	Ftalatos, almizcles de xileno, cetona nitruro, policíclicos y macrocíclicos
	Repelentes	N,N-dietiltoluamida
	Antisépticos	Triclosan, clorofeoe
Detergentes y sus metabolitos	Surfactantes etoxilados	Alquilfenoles etoxilados (nonilfenol y octilfenol), carboxilatos de alquilfenol
Aditivos y agentes industriales	Retardantes de llama	Difenil éteres polibrominados (PBDEs), bisfenol A (BPA), Tris(2-cloroetil)fosfato
	Aditivos industriales	Agentes quelantes (EDTA), sulfonatos aromáticos, alcanolamidas
	Aditivos de gasolinas	Diaquí éteres, metil-ter-butil éter (MTBE)
	Edulcorantes	Sacarina, sucralosa, aspartamo, ciclamato
Farmacéuticos	Antibióticos	Lincosamidas, macrólidos, sulfamidas, tetraciclinas, quinolonas, cloranfenicol
	Analgésicos y antiinflamatorios	Acetaminofen, ácido acetil salicílico, ibuprofeno, diclofenaco, naproxeno
	Psiquiátricos	Benzodicepinas, barbitúricos
	Betabloqueadores	Metoprolol, propranolol, nadolol, pindolol
	Esteroides y hormonas	Estradiol, estrona, estriol, dietilestilbestrol
Drogas de abuso	Cocaínicos	Cocaína, benzoilecgonina
	Opiáceos	Morfina, codeína
	Opioides	Heroína, metadona, oxicodona

Estos compuestos no tienen que ser necesariamente persistentes, pero potencialmente pueden causar efectos nocivos a la salud humana y al ecosistema. Esto es particularmente importante en el caso de una serie de compuestos químicos sintéticos, denominados disruptores endocrinos químicos (EDCs), que alteran las funciones endocrinas, bloqueando o perturbando las funciones hormonales. Diversos estudios han mostrado que los efectos de los EDCs sobre los organismos vivos son múltiples, los más alarmantes están relacionados con el sistema reproductivo, donde se ha evidenciado el desarrollo anómalo de los órganos reproductivos en algunos peces, que conduce a la adquisición de características genéticas y fenotípicas intersexuales [43]. En los humanos produce alteraciones hormonales, influyen en la función reproductiva, además de generar resistencia antimicrobiana [44]. Estos compuestos se encuentran en bajas concentraciones del orden de $\mu\text{g.L}^{-1}$, ng.L^{-1} e incluso pg.L^{-1} [45], donde se han asignado efectos estrogénicos adversos a concentraciones tan bajas como 1 ng.L^{-1} [46]. Entre los compuestos listados anteriormente los productos de cuidado personal han adquirido gran notoriedad debido a que su uso se encuentra ampliamente extendido. Y dentro de estos los parabenos específicamente han recibido atención.

1.2 Parabenos

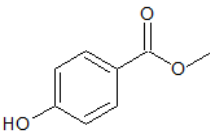
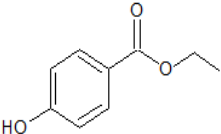
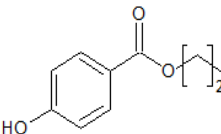
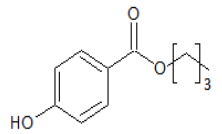
Los parabenos son ésteres del ácido 4-hidroxibenzoico, también conocidos como p-hidroxibenzoatos de alquilo o arilo. Los parabenos más empleados son el metilparabeno (MP), etilparabeno (EP), propilparabeno (PP) y butilparabeno (BP). Estos parabenos son ampliamente utilizados como conservantes en una gran variedad de productos cosméticos y farmacéuticos, aunque también suelen emplearse en productos alimenticios e industriales. Esto es debido a su estabilidad química en un variado rango de pH (3,0-6,5) [47] y amplio espectro de actividad antimicrobiana, que es proporcional a la longitud de la cadena del grupo éster [48,49]. Por lo que, por ejemplo, el butilparabeno tiene una capacidad 4 veces mayor para inhibir el crecimiento microbiano que el metilparabeno.

Los parabenos son bastante estables en soluciones ácidas, pero se hidrolizan en condiciones moderadamente alcalinas especialmente cuando el pH es ≥ 8 , formando ácido p-hidroxibenzoico. Sin embargo, su velocidad de hidrólisis en soluciones alcalinas disminuye con el aumento de la longitud de la cadena alquílica [9]. Así mismo, el valor del coeficiente de partición octanol-agua ($\log K_{ow}$) aumenta, lo que da como resultado una disminución de la solubilidad en agua, de modo que las sales de sodio de los parabenos también se usan frecuentemente en formulaciones.

Las principales propiedades fisicoquímicas de los parabenos se presentan en la Tabla 1-2 mostrando que los parabenos son sustancias orgánicas anfífilas con un grupo hidroxilo hidrófilo y un grupo alquilo hidrófobo que coexisten en sus moléculas. Los valores de la constante de disociación ácida (pK_a) varían entre 8,17 y 8,47 [7,13] dependiendo del parabeno y por tanto, en ambientes acuáticos se encuentran en su forma protonada. Estos compuestos no son muy volátiles y sus puntos de ebullición son relativamente altos [50,51].

Las dimensiones moleculares de los parabenos fueron determinadas utilizando software HyperChem (versión 8.0.7 para Windows).

Tabla 1-2: Propiedades fisicoquímicas de los parabenos bajo estudio [7,13,50]

Característica	Metilparabeno (MP)	Etilparabeno (EP)	Propilparabeno (PP)	Butilparabeno (BP)
N° CAS	99-76-3	120-47-8	94-13-3	94-26-8
Sinónimos	p-hidroxibenzoato de metilo	p-hidroxibenzoato de etilo	p-hidroxibenzoato de propilo	p-hidroxibenzoato de butilo
Formula molecular	C ₈ H ₈ O ₃	C ₉ H ₁₀ O ₃	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	C ₁₁ H ₁₄ O ₃
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	152,15	166,18	180,21	194,24
Punto de fusión (°C)	131	116-18	96-98	68-69
Punto de ebullición (°C)	270-280	297-298	284-285	299-300
Solubilidad en agua (mg.L ⁻¹) a 25°C	2,50 x 10 ³	8,85 x 10 ²	5,00 x 10 ²	2,07 x 10 ²
Log K _{ow}	1,66	2,19	2,71	3,24
pK _a	8,17	8,22	8,35	8,47
Dimensiones moleculares (nm)	0,91 x 0,44	1,03 x 0,66	1,14 x 0,66	1,22 x 0,67
Área (nm ²)	4,06	6,81	7,54	8,19
Estructura				

La concentración máxima autorizada en preparaciones listas para los ésteres individuales y sus sales es de 0,4% (p/p) para el MP, EP y de 0,14% para el PP, BP. Mientras que para la mezclas de parabenos es de 0,8 %, según lo establecido por la UE [49,52]. El MP se usa ampliamente como conservante en medicamentos, frecuentemente combinado con PP para obtener un efecto antimicrobiano sinérgico [49]. Por su parte el BP también es usado como conservante en medicamentos, pero en menor medida que los anteriores y predominantemente en formulaciones farmacéuticas de uso tópico.

Así mismo, el uso de MP, EP y sus sales sódicas está aprobado como conservantes en alimentos, mientras que el PP no está aprobado en alimentos, sin embargo, los tres parabenos están permitidos en la fabricación de materiales y artículos plásticos destinados

a entrar en contacto con alimentos (Reglamento de la Comisión Europea No. 10/2011) y pueden a través de la migración, también ingresar a los alimentos [49]. Aunque el BP no está permitido en los alimentos como conservante en la UE (Directiva Reglamento CE No. 1333/2008), ni puede usarse en la fabricación de materiales plásticos y artículos destinados a entrar en contacto con alimentos, su presencia se ha detectado en productos alimenticios en Estados Unidos [52].

La exposición estimada en niños y adultos es cerca de 3 mg/kg/día, 0,2 mg/kg/día y 1,2 mg/kg/día para el MP, EP y PP, respectivamente, relacionada con los PPCP ya que la contribución de los alimentos es inferior al 1% [49]. En tanto que la estimación de exposición para el BP es aproximadamente 0,1 mg/kg/día para adultos y 0,2 mg/kg/día para lactantes y niños pequeños. Estos valores consisten casi en su totalidad en la contribución estimada realizada por los PPCP, debido a que al igual que los parabenos mencionados anteriormente la contribución por parte de los alimentos es inferior al 1% [52].

1.2.1 Impacto de los parabenos

Los parabenos son compuestos que pueden imitar los efectos del estrógeno natural principal, por lo tanto figuran en la lista de la UE de posibles disruptores endocrinos (EDCs) dentro de la categoría 1, donde se encuentran las sustancias para las que se ha documentado la actividad de alteración endocrina en al menos un estudio de un organismo vivo y se procura la mayor prioridad para estudios posteriores [13]. Los EDCs son conocidos como una clase de productos químicos que tienen orígenes xenobióticos y exógenos mientras que interfieren imitando o inhibiendo la actividad normal del sistema hormonal en animales y seres humanos, produciendo alteraciones en la salud (sistema reproductivo y metabolismo en general) [3].

Entre las alteraciones que se han relacionado con los efectos de los EDCs, especialmente por exposición a los mismos durante la gestación, infancia y pubertad, se pueden citar: cáncer de mama y de próstata, trastornos reproductivos como infertilidad, trastornos del metabolismo como diabetes y obesidad, enfermedades autoinmunes, asma, problemas cardiovasculares como hipertensión, alteraciones mentales como Alzheimer y Parkinson y de la conducta como memoria, motilidad, atención, entre otras [3,53].

Algunos estudios han demostrado los potenciales efectos nocivos y estrogénicos de los parabenos en los organismos acuáticos, especialmente en peces [13,54,55] y crustáceos [56] a niveles de exposición elevados. Otros estudios en ratas machos jóvenes han mostrado efectos adversos sobre la producción de esperma y los niveles de testosterona después de la exposición oral a parabenos, particularmente del PP y BP [13]. También se sabe que los parabenos son estrogénicos in vitro y en ensayos uterotróficos in vivo [57] y la estrogenicidad parece aumentar con la longitud de la cadena lateral. Generalmente, se considera que el MP y el EP tienen un potencial mucho menor de causar efectos disruptores endocrinos en comparación con el PP y el BP. Varios estudios han demostrado

que el PP tiene efectos estrogénicos y/o antiandrogénicos in vivo e in vitro, aunque menores que el BP [9,13].

Los efectos de los EDCs hacia los animales están bien informados, aunque los efectos directos para los humanos aún se debaten y requieren más estudios. Sin embargo, pocos estudios sugieren que el efecto de la exposición a los EDCs en la salud humana incluye una disminución en el recuento de espermatozoides masculinos, un aumento en el cáncer testicular, de próstata, de ovario y de mama [49], además de disfunciones reproductivas [58]. Los parabenos pueden degradarse en el cuerpo humano en diversos metabolitos, siendo el ácido p-hidroxibenzoico el más común a todos los parabenos, producto de su hidrólisis [59], por lo que no puede usarse directamente para discriminar los metabolitos de cada parabeno (por ejemplo, MP, EP, PP o BP). Debido a que no siempre son completamente metabolizados, también se puede encontrar una pequeña fracción de la sustancia parental libre. Estos parabenos y sus metabolitos se excretan principalmente a través de la orina y a medida que aumenta la longitud de la cadena alquílica, la tasa de excreción urinaria de ácido p-hidroxibenzoico disminuye [49,52]. Por otra parte, se ha determinado que metabolitos del BP (3-hidroxi-n-butil-4-hidroxibenzoato (3OH)) exhibieron propiedades estrogénicas en células de cáncer mamario [60]

1.2.2 Tratamientos para la eliminación de parabenos

Las tecnologías de tratamiento de aguas residuales se clasifican en función de su etapa de operación y aplicación en un sistema a gran escala. En términos generales, estos se clasifican como métodos de tratamiento convencionales y avanzados. Los tratamientos convencionales se clasifican en primarios que involucran métodos como la coagulación /floculación y secundarios que comprenden los tratamientos biológicos. Debido a la ineficiencia de los métodos de tratamiento convencionales para la eliminación significativa de PPCP, se han desarrollado métodos avanzados que emplean procesos de oxidación, filtración por membranas y adsorción. Los tratamientos de oxidación incluyen la ozonización, la irradiación UV, la fotocatalisis con Titania, entre otros, que involucran la generación de radicales altamente reactivos (especialmente radicales $\bullet\text{OH}$). Las técnicas de filtración por membranas incluyen la nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF) y ósmosis inversa (RO), teniendo en cuenta que la eficiencia de eliminación de NF / UF se ve afectada por las propiedades fisicoquímicas de los PPCP, como la hidrofobicidad, la carga y el peso molecular. Finalmente, los tratamientos de adsorción involucran principalmente materiales carbonosos como el carbón activado, el grafeno y los nanotubos de carbono, sin embargo, el rendimiento se ve afectado también por las propiedades fisicoquímicas de los PPCP, así como su solubilidad en agua [61]. En la Tabla 1-2, se resumen las ventajas y desventajas de diversos tratamientos convencionales y avanzados empleados en la eliminación de PPCP en plantas de tratamiento de aguas residuales.

Tabla 1-3: Métodos convencionales y avanzados empleados en la eliminación de productos de cuidado personal en aguas residuales.

Método	Ventajas	Desventajas	Ref.
Tratamientos convencionales			
Coagulación/ floculación/ sedimentación	<ul style="list-style-type: none"> • Simple (baja tecnología) • Fácil instalación y operación • Bajo costo • Eliminación de compuestos lipofílicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Poca capacidad de eliminación (< 20%) • Degradación incompleta, resultando productos de degradación tóxicos • Producción elevada de lodos • Problemas de disposición 	[11,58,61]
Tratamiento biológico	<ul style="list-style-type: none"> • Menor cantidad de biomasa por unidad de sustrato degradado • Económico 	<ul style="list-style-type: none"> • La eliminación depende de la biodegradabilidad del compuesto • Tasa de eliminación variable 	[11,58]
Tratamientos avanzados			
Oxidación avanzada (UV, O ₃ , TiO ₂)	<ul style="list-style-type: none"> • Alta capacidad de eliminación (> 90%) • Completa mineralización de los contaminantes 	<ul style="list-style-type: none"> • Generación de subproductos con efectos desconocidos • Eliminación 50-80% con UV • La eficiencia de eliminación es generalmente proporcional a la dosis, poder oxidante y estructura del contaminante • Alto costo debido a un mayor tiempo de contacto y una mayor dosis requerida • Alto requerimiento energético • Frecuencia de reemplazo de la lámpara UV 	[61–63]
Filtración avanzada (RO, NF)	<ul style="list-style-type: none"> • Alta remoción (casi completa con RO) • Tecnología atractiva para contaminantes (NF) • No utilizan, ni producen compuestos químicos nocivos • Requiere poco espacio 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto consumo energético (RO) • La eliminación depende de las propiedades de la membrana (hidrofobicidad y cargas superficiales) • Reemplazo de membrana cada 3-5 años • Generación de gran volumen de concentrados 	[61–63]
Adsorción (CA)	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiencia para la mayoría PPCP (> 90%) • No hay generación de subproductos de transformación • Poco impacto ambiental • Regeneración del adsorbente 	<ul style="list-style-type: none"> • Costo del material adsorbente • Dependencia con pH • Saturación del adsorbente • Menor remoción de compuestos polares 	[11,63–65]

Algunas de estas técnicas son más tradicionales y utilizadas que otras. Si bien, continuamente se proponen nuevos métodos o mejoras, cada proceso presenta ventajas, desventajas y limitaciones en la eliminación de contaminantes traza como los EDCs según las condiciones locales, lo que no asegura un resultado técnico-económico-ambiental adecuado en todos los casos.

Błędzka y col. [7] en su estudio muestran los escasos datos accesibles sobre la presencia de parabenos en aguas superficiales. En general, entre todos los parabenos medidos se registró la mayor frecuencia y concentración para el MP y PP, mientras que la presencia de EP y BP en muestras de agua se registró con menor frecuencia. De forma general se ha indicado que la eficiencia promedio de eliminación en las PTARs cualquiera que sea el proceso de remoción es alta y superior al 90% [13], lo que reduce significativamente las concentraciones en comparación con lo medido a la entrada. Sin embargo, todavía son detectados en la mayoría de los efluentes, a concentraciones tan altas como aproximadamente 4000 ng.L⁻¹, por lo tanto, las PTARs se consideran como las principales fuentes puntuales de parabenos en el medio ambiente debido a su eliminación incompleta.

En la actualidad existen una serie de procesos que son utilizados en la eliminación de parabenos. Métodos de oxidación como la fotodegradación ultravioleta [66], oxidación con persulfato [67] y ozonización [62,68,69] dan un alto porcentaje de eliminación pero pueden formar subproductos de degradación tóxicos. En el estudio realizado por Tay y col. [14] descubrieron que la hidroxilación de parabenos es la reacción principal que ocurrió durante la ozonización y se detectaron una serie de compuestos entre los que se encontraron la hidroquinona y el ácido 4-hidroxibenzoico. En otro estudio realizado por Canosa y col. [15] se informó de la formación de parabenos clorados durante el proceso de cloración, así como que los niveles de cloro generalmente contenidos en el agua del grifo son suficientes para producir cantidades significativas de sus subproductos clorados en pocos minutos que pueden llegar a ser más resistentes a la oxidación adicional que los parabenos originales.

Debido a las razones presentadas anteriormente, existe una creciente necesidad de métodos más eficientes, rentables y seguros para el tratamiento de aguas residuales. Por lo tanto, el método de adsorción puede ofrecer una forma mucho más segura de eliminar los parabenos del agua y las aguas residuales, ya que es un método libre de sustancias nocivas y es más amigable con el medio ambiente. En general, se han aplicado una amplia variedad de materiales adsorbentes para la eliminación de parabenos como fibras textiles orgánicas [70], composites [71], polímeros [72], cenizas volantes [73], nanopartículas magnéticas [74], bioadsorbentes [75], entre otros. Sin embargo, la adsorción de parabenos utilizando carbones activados ha sido poco estudiada, en comparación con otros contaminantes emergentes como son los compuestos farmacéuticos. A continuación, se hace la revisión de algunos de los artículos encontrados en la literatura.

Mailler y col. [76] estudiaron la adsorción de una serie de contaminantes emergentes que incluyen del metil al butil y bencilparabeno utilizando un carbón activado comercial en polvo (PAC). Determinaron capacidades de adsorción mayores al 70%, particularmente para el

EP y PP. Concluyen que además de la superficie específica BET y el tamaño de partícula, la estructura mesoporosa es la más adecuada para la adsorción de contaminantes, así como que la hidrofobicidad, el tamaño de la molécula y particularmente la presencia de grupos funcionales específicos, se vuelven muy importantes en la adsorción. Identificaron como el parámetro de operación más influyente la dosis del adsorbente, la cual correlacionan con el rendimiento del proceso.

Delgado y col. [77] utilizaron un carbón activado granular comercial (GAC) el cual exhibió una alta capacidad de adsorción para el MP (300 mg.g^{-1}) pero con una cinética de adsorción lenta que requirió tiempos de adsorción medios de más de 168 h, indicando que la adsorción de este tipo de compuestos es un proceso lento.

Atheba y col. [78] investigaron la adsorción de BP utilizando un carbón activado preparado a partir de cáscaras de coco a 1073 K. Obtuvieron un carbón activado microporoso con un área superficial de $443 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ y un volumen de poro de $0,22 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Los resultados experimentales revelan que la eficiencia en la eliminación de BP fue superior al 97% en condiciones neutras, siendo un proceso de carácter endotérmico.

Los resultados presentados por Bernal-Romero y col. [79], muestran que entre 80 y 90% de MP y PP pueden eliminarse de agua real utilizando una dosis de carbón activado en polvo (PAC) de 50 mg.L^{-1} y un tiempo de contacto de 1 h. Señalaron que la eliminación de ambos parabenos se mejoró a dosis más altas de PAC. Corroboraron los resultados de otros autores, que indican que el carbón activado comercial en polvo tiende a adsorber mejor los compuestos con mayor carácter hidrofóbico y menor solubilidad. Concluyeron que la mayor solubilidad en agua y los valores de $\log K_{ow}$ más bajos podrían explicar la menor capacidad de adsorción evidenciada para el metilparabeno.

A diferencia de los estudios anteriores Bernal y col. [80] investigaron los mecanismos de adsorción de MP sobre carbón activado granular (GAC) a partir de datos calorimétricos y de equilibrio. Los resultados experimentales mostraron que la capacidad de adsorción de MP se ve ligeramente afectada por los cambios de pH, siendo dependiente del volumen de microporos y de las interacciones de apilamiento tipo π , señalando a este último como el principal mecanismo de interacción en la adsorción de MP desde fase líquida. Finalmente concluyen que la contribución del grupo éster a la formación de las interacciones adsorbato-adsorbente ocurre solo en presencia de grupos fenol en el carbón activado por la formación de interacciones ácido-base.

1.3 Adsorción

La adsorción está definida como un proceso fisicoquímico mediante el cual las moléculas, átomos o iones de un gas o un líquido se concentran en una superficie, generalmente sólida, denominada como adsorbente. Surge como resultado de fuerzas moleculares insaturadas presentes en cada superficie sólida, que son satisfechas por la atracción y retención de sustancias conocidas como adsorbatos. La adsorción se lleva a cabo

mediante dos tipos de fuerzas. Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas implicadas la adsorción se puede clasificar en dos tipos: física (fisisorción) o química (quimisorción). Aunque hay diferencias significativas entre los dos tipos de adsorción, hay ocasiones en que es difícil asignar una adsorción dada a un tipo único. De hecho, la mayor parte de los fenómenos de adsorción en los que intervienen moléculas orgánicas se producen como resultado de interacciones con un intervalo muy amplio de energías de enlace que van desde valores asociados a la adsorción física, hasta valores típicos de la quimisorción. Esta se realiza entre componentes estructurales identificables (grupos funcionales) del adsorbato y del adsorbente. Como ejemplo se pueden citar los casos de compuestos aromáticos con grupos nitro (-NO), hidroxilo (-OH), (fenoles, nitrofenoles, nitrobenzenos, etc.), cloruros, nitros entre otros, sobre algunos tipos de carbones activados [81,82]. En la Tabla 1-3 se muestran las características principales de los tipos de adsorción.

Tabla 1-4: Características principales de la adsorción física y química.

Fisisorción	Quimisorción
<ul style="list-style-type: none"> • Interacción débil • No específico, no selectivo • Multicapa • $-\Delta H_{ads} \sim 10-60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ • No activado • Reversible 	<ul style="list-style-type: none"> • Interacción más fuerte • Específica • Monocapa • $-\Delta H_{ads} \sim 80-400 \text{ kJ.mol}^{-1}$ • Activado • Reversible o irreversible

En el caso de la adsorción física, el adsorbato se une a la superficie principalmente por fuerzas tipo Van der Waals relativamente débiles, que son similares a las fuerzas moleculares de cohesión y están involucradas en la condensación de vapores en líquidos. Este tipo de adsorción es inespecífico y se produce en cualquier sistema adsorbato-adsorbente, siendo de carácter multimolecular por lo que se da la formación en multicapa. Con respecto a la entalpía de adsorción es del mismo orden que el calor de condensación y generalmente no excede los 60 KJ.mol^{-1} . El proceso es reversible debido a que el adsorbato mantiene su identidad. En cuanto a la adsorción química se genera el intercambio de electrones entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente, formando un enlace químico, que condiciona las otras características como la mayor fortaleza del enlace, la especificidad del proceso, teniendo lugar solamente en los sitios activos, por lo que se da la formación en monocapa. Dado que en la quimisorción se producen verdaderos enlaces químicos, los calores de adsorción son del mismo orden de magnitud que los de las reacciones químicas, generalmente mayor a 80 KJ.mol^{-1} . Además, es un proceso activado, lo que provoca que se favorezca con el aumento de la temperatura al contrario de la fisisorción que se incrementa a medida que la temperatura disminuye. Debido a que el adsorbato puede modificar su estructura química el proceso puede o no ser reversible.

El proceso de adsorción es espontáneo y, por tanto, tiene lugar con una disminución en la energía libre de adsorción. Las energías que contribuyen a la energía libre de adsorción se pueden agrupar en electrostáticas y no electrostáticas. Bajo ciertas condiciones experimentales aparecen las interacciones electrostáticas cuando el adsorbato es un electrolito que está disociado o protonado en disolución acuosa, siendo de carácter atractivo o repulsivo. Por otra parte, las interacciones no electrostáticas son siempre atractivas e incluyen las fuerzas de Van der Waals y las interacciones hidrófobas [51]. Los factores que influyen en el proceso de adsorción en un determinado sistema adsorbato-adsorbente depende de las características del adsorbato y del adsorbente, así como de la química de la disolución y la temperatura a la cual se lleve a cabo el proceso [83–85].

1.3.1 Factores que influyen en el proceso de adsorción

Existen diversos factores que afectan el proceso de adsorción, dado que este depende de la naturaleza de la sustancia a eliminar, de las características del adsorbente y de las condiciones experimentales, las cuales son determinantes en la mayor o menor afinidad del adsorbato por el adsorbente. A continuación, se describen los principales factores:

- **Naturaleza del adsorbente.** El tipo de precursor empleado para la preparación de un material adsorbente determina sus características fisicoquímicas. La estructura porosa y la presencia de los grupos funcionales influyen directamente sobre la capacidad de adsorción del material. Debido a que esta es generalmente proporcional a la superficie específica, sin embargo, la presencia de grupos funcionales superficiales también favorece la adsorción debido a que estos suelen ser los responsables por los sitios de adsorción en el sólido.
- **Naturaleza del adsorbato:** La adsorción se ve influenciada por el peso molecular y el tamaño de las partículas del soluto, polaridad, grupos funcionales, solubilidad e hidrofobicidad. La hidrofobicidad de un contaminante puede estimarse mediante el logaritmo del coeficiente de distribución octanol-agua (Ec.1.1), que está relacionado con el coeficiente de partición (K_{ow}) y el valor de pK_a [79]:

$$\log K_{ow} = \frac{K_{ow}}{1 + 10^{pH - pK_a}} \quad (1.1)$$

Como regla general, los compuestos químicos con baja solubilidad y alto $\log K_{ow}$ presentan una mayor adsorción [86].

- **pH de la solución:** Es uno de los principales factores que afectan la capacidad de adsorción en solución acuosa, influyendo en la carga superficial del adsorbente y en la disociación o protonación de los adsorbatos. La ecuación de Henderson-Hasselbach (Ec. 1.2) permite conocer el grado de disociación del adsorbato a un determinado pH.

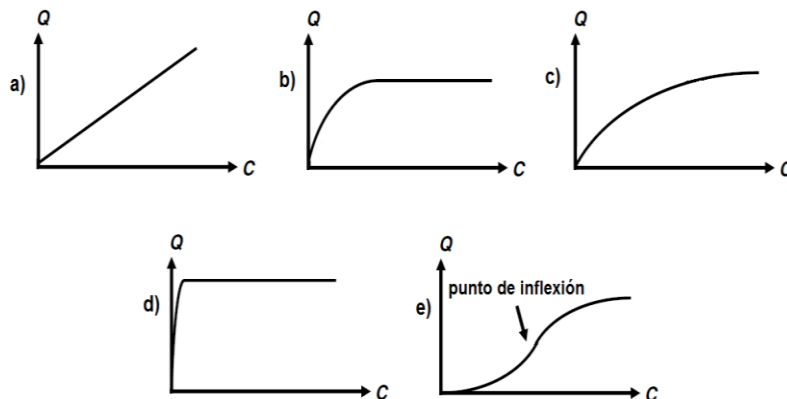
$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (1.2)$$

- **Temperatura:** El efecto de la temperatura sobre la adsorción depende de la termodinámica del proceso, que generalmente es de carácter exotérmico, por lo que se favorece a bajas temperaturas. Sin embargo, el incremento de la temperatura también incrementa el grado de difusión del soluto en la fase líquida hacia los centros de adsorción, lo que eventualmente conduce a una mayor adsorción.

1.3.2 Isotermas de adsorción en fase líquida

Una isoterma representa la distribución del material adsorbido, entre la fase de adsorbente y la fase líquida en el equilibrio, en un sistema específico a una temperatura determinada. Giles y Smith (1974) propusieron una clasificación de las isotermas de adsorción en fase líquida en el que se plantea que la forma de la isoterma obtenida es indicativa de los procesos de adsorción que se producen. Existen varios tipos de isotermas pero los que se encuentran principalmente en los materiales carbonosos son los representados en la Figura 1-1.

Figura 1-1: Clasificación de las isotermas de adsorción: a) Tipo lineal, b) Tipo Langmuir, c) Tipo Freundlich, d) de alta afinidad y e) Tipo sigmoide.



Tomado de Moreno-Castilla [16] y Limousin y col. [87].

A continuación, se dan algunas de las características que presentan las isotermas de adsorción según su clasificación:

Tipo C (lineal): Indica una afinidad constante entre el adsorbato y el adsorbente. Significa que la relación entre la concentración del compuesto que permanece en solución y la adsorbida sobre el sólido es la misma a cualquier concentración. Si el sólido tiene una cantidad limitada de sitios de adsorción, la isoterma podría ser no lineal debido a una posible meseta de saturación [87]. Este tipo de isotermas no son comunes en la adsorción

de carbones, pero se encuentran en la parte inicial de todas las isothermas en superficies homogéneas.

Tipo L (Langmuir): Son cóncavas respecto al eje de abscisas, por lo que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente, por lo tanto sugiere una saturación progresiva del sólido [87]. Este tipo de isothermas se presentan cuando existe fuerte atracción intermolecular entre las moléculas de adsorbato y ocurre con frecuencia, incluso cuando las premisas de la teoría de Langmuir no son satisfechas. La adsorción de muchos derivados fenólicos en disolución acuosa sobre carbón activo presenta este tipo de isothermas.

Tipo F (Freundlich): Es similar a las isothermas "L" o "H" pero más cóncava, típica de las superficies heterogéneas. Es la más encontrada, siendo quizás la más común.

Tipo H (Alta afinidad): Se produce cuando existe una alta afinidad entre el adsorbato por el adsorbente, que se muestra incluso en soluciones muy diluidas [88]. Se caracterizan por una pendiente inicial muy alta, seguida por una pseudo-meseta.

Tipo S (Sigmoide): La curva es sigmoideal y por lo tanto tiene un punto de inflexión. Son cóncavas respecto al eje de ordenadas, por lo que a medida que aumenta la concentración, la adsorción se ve favorecida. Este tipo de isoterma es el resultado de asociaciones colaterales entre las moléculas adsorbidas, generando una "adsorción cooperativa" [87]. En la práctica se da cuando existe una moderada atracción intermolecular entre el adsorbato y el adsorbente, y se produce una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas de disolvente o de otros adsorbatos. Se han obtenido isothermas sigmoideales con superficies homogéneas tales como los negros de carbón grafitizados [16].

1.3.3 Equilibrio de adsorción

Los detalles del equilibrio del proceso, generalmente conocidos como isothermas de adsorción, describen el comportamiento de la interacción entre adsorbato-adsorbente y proveen información sobre la capacidad del adsorbente estudiado. La forma más usual de relacionar la capacidad de adsorción del sólido adsorbente es expresando la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente, Q_e , a una temperatura fija, como se muestra en la ecuación (1.3).

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{m} \quad (1.3)$$

Donde Q_e es la cantidad de adsorbato adherido al adsorbente en el equilibrio (mg.g^{-1}), C_o la concentración inicial de soluto en la solución (mg.L^{-1}), C_e la concentración de soluto en el equilibrio (mg.L^{-1}), V el volumen de la solución de adsorbato usada (L) y m la masa de adsorbente adicionada (g).

Existen diversos modelos que han sido empleados en estudios de adsorción en sistemas sólido-líquido, que difieren entre sí en las hipótesis de partida y en el número de parámetros característicos de cada uno de ellos. Algunos modelos tienen una base teórica, sin embargo, pueden tener una utilidad experimental limitada solo porque los supuestos implicados en el desarrollo de la relación se aplican de manera específica a un número limitado de procesos de adsorción. Otros modelos son más empíricos; es decir, la base teórica es algo incierta, pero son generalmente más aplicables. Los modelos más utilizados se agrupan considerando el número de parámetros que usualmente es de dos o tres, aunque existen otros con más parámetros, pero no muy prácticos en su aplicación. Los tipos de isothermas con dos parámetros son los (Langmuir, Freundlich, Temkin, etc) o tres (Sips, Redlich-Peterson, Toth, etc). A continuación, se presentan las principales características de los modelos empleados en el estudio de la adsorción de los parabenos.

Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir fue desarrollado originalmente para describir la adsorción de gases sobre sólidos, considerando a la adsorción como un fenómeno químico. Este modelo se basa en los siguientes supuestos [89,90]:

- La superficie del adsorbente es homogénea, es decir, no presenta diferencias energéticas asociadas a la heterogeneidad geométrica (tamaños de poro) y química superficial (grupos funcionales superficiales). Siendo la energía de adsorción constante y uniforme para todos los sitios de adsorción en la superficie del adsorbente e independiente de la cantidad adherida.
- La adsorción en la superficie es localizada, es decir, los átomos o moléculas se adsorben en sitios definidos, por lo que la adsorción se lleva a cabo por la formación directa de interacciones adsorbato-adsorbente, sin la posibilidad de migración del adsorbato sobre la superficie del adsorbente, por lo que no hay interacción con los sitios adyacentes ni interacción entre las moléculas de adsorbato.
- La superficie del adsorbente tiene un número finito de sitios de adsorción que en el equilibrio alcanza un punto de saturación donde no puede ocurrir ninguna adsorción adicional, dando lugar a la formación de una monocapa.

Aunque la ecuación de Langmuir fue originalmente derivada a partir de consideraciones cinéticas, posteriormente se dedujo a partir de consideraciones de tipo termodinámico y de mecánica estadística [84]. La forma que presenta esta ecuación es la siguiente:

$$Q_e = \frac{Q_{mL}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.4)$$

Donde Q_{mL} representa la capacidad máxima de adsorción para la formación de una monocapa (mg.g^{-1}) y K_L es la constante de Langmuir relacionada con la afinidad de adsorción (L.mg^{-1}) e indica cuán fuerte son atraídas las moléculas a la superficie, por lo

que cuanto mayor sea mayor será la afinidad adsorbato-adsorbente debido a que las moléculas requieren mayor energía para desorberse. Esta constante varía con la temperatura según la ecuación de Van't Hoff.

$$K_L = k_o e^{\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)} \quad (1.5)$$

en la que k_o es una constante relacionada con la entropía, ΔH es la entalpía de adsorción (J.mol^{-1}), R la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) y T la temperatura absoluta (K).

El parámetro Q_{mL} es particularmente útil en la evaluación del rendimiento de adsorción, especialmente en los casos en que el adsorbente no llega a su plena saturación, dado que permite la comparación indirecta entre diferentes adsorbentes.

Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich, es una expresión de carácter empírico que a diferencia de la ecuación de Langmuir tiene en cuenta la heterogeneidad de la superficie. Cabe destacar que aunque originalmente fue formulada como una ecuación empírica, también se puede llegar a la misma expresión a partir de razonamientos termodinámicos y de mecánica estadística [91]. Este modelo se basa en los siguientes supuestos [92]:

- La energía de adsorción varía exponencialmente con el recubrimiento de la superficie, por lo que cuando se incrementa la concentración de adsorbato, también se incrementa la cantidad adsorbida
- Existen fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbato

El modelo de Freundlich es apropiado para describir la adsorción de sistemas heterogéneos, con la posibilidad de interacciones intermoleculares entre las moléculas de adsorbato, independientemente de la saturación de la superficie de adsorción y, por lo tanto, indica la aparición de fisisorción. Como la ecuación de la isoterma de Freundlich es exponencial, solo se puede aplicar razonablemente en los rangos de concentración baja a intermedia.

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (1.6)$$

Donde K_F es la constante de Freundlich para sólidos heterogéneos ($\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$, que indica la capacidad de adsorción relativa del adsorbente y el exponente $1/n_F$ es un factor relacionado con la intensidad de la adsorción. La magnitud de n_F es un indicativo de la favorabilidad del sistema adsorbato-adsorbente, donde $n_F > 1$ representa condiciones favorables de adsorción. En la mayoría de casos un valor entre $1 < n_F < 10$, muestra una adsorción favorable [93].

Las constantes K_F y n_F son características del sistema de adsorción y son dependientes de la temperatura como se presenta en las ecuaciones (1.7) y (1.8).

$$K_F = K_o e^{\left(-\frac{\alpha RT}{A_o}\right)} \quad (1.7)$$

$$\frac{1}{n_F} = \frac{RT}{A_o} \quad (1.8)$$

Siendo A_o el potencial de adsorción característico, K_o la constante de afinidad a la temperatura de referencia y α un parámetro constante [81].

Modelo de Sips

El modelo Sips es una forma combinada de las expresiones de Langmuir y Freundlich, utilizada para predecir la adsorción en sistemas heterogéneos. Este modelo representa una mejora sobre el modelo de Freundlich, ya que predice un límite superior para la capacidad de adsorción. Por lo tanto, a baja concentración de adsorbato, este modelo se reduce al modelo de Freundlich, pero a una alta concentración de adsorbato, predice el modelo de Langmuir (adsorción en monocapa) [94]. Su expresión matemática es similar a la propuesta por Langmuir con la adición de un exponente.

$$Q_e = \frac{Q_{mS}(K_S C_e)^{\frac{1}{n_s}}}{1 + (K_S C_e)^{\frac{1}{n_s}}} \quad (1.9)$$

Q_{mS} es la capacidad máxima de adsorción de Sips (mg.g^{-1}), K_S es la constante de equilibrio de Sips para sólidos heterogéneos (L.mg^{-1}) y n_s es el parámetro de heterogeneidad [95]. Este parámetro suele ser mayor que la unidad y por lo tanto, cuanto más grande es este parámetro, más heterogéneo es el sistema [90].

$$K_S = K_o e^{\frac{1}{RT} \left(\frac{T_o}{T} - 1 \right)} \quad (1.10)$$

$$\frac{1}{n_s} = \frac{1}{n_o} + \alpha \left(\frac{1 - T_o}{T} \right) \quad (1.11)$$

La dependencia de la temperatura para los parámetros K_S y n_s toma las anteriores formas, donde T_o y n_o son los parámetros de referencia.

Modelo de Redlich-Peterson

De forma similar al modelo de Sips, este modelo toma en cuenta las características de las isothermas de Langmuir y Freundlich en una sola ecuación, indicando que el mecanismo de adsorción es una combinación de ambos modelos. Debido a su versatilidad, permite

representar un sistema de adsorción en equilibrio para un amplio rango de concentraciones y puede ser aplicado tanto para sistemas homogéneos como heterogéneos. El modelo está representado por la siguiente ecuación:

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (1.12)$$

Donde K_{RP} ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$), a_{RP} ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) $^{-\beta}$ y el exponente β (adimensional) son los parámetros de Redlich-Peterson. El valor de β se encuentran entre 0–1 y determina el grado de heterogeneidad de la superficie. La ecuación (1.12) de transforma en una isoterma lineal (ecuación de Henry) a baja cobertura superficial ($\beta = 0$), se reduce a la isoterma de Langmuir cuando $\beta = 1$ y se transforma en la isoterma de Freundlich cuando K_{RP} y $a_{RP} \gg 1$ y $\beta = 1$.

1.3.4 Cinética del proceso de adsorción

El proceso de adsorción está relacionado con la transferencia de masa de una fase líquida (adsorbato), hacia la superficie de una fase sólida (adsorbente), por lo que la cinética adsorción describe la velocidad con la que cambia la concentración del adsorbato con el tiempo hasta llegar al equilibrio. El equilibrio de adsorción no se produce instantáneamente debido a que la velocidad de adsorción viene limitada generalmente por los mecanismos de transporte de masa y depende tanto de las propiedades del adsorbente como las del adsorbato.

El mecanismo de transporte en el proceso de adsorción [96,97] puede ser considerado como la secuencia de las siguientes etapas como se muestra en la Figura 1-2.

Transferencia externa de masa. En esta fase el adsorbato debe en primer lugar ser transportado desde el seno de la solución hasta la capa límite del solvente rodeando la superficie externa del adsorbente.

Difusión externa (difusión en película). En la adsorción, puede aparecer una resistencia adicional a la transferencia de masa a la superficie del adsorbente (interfase sólido-líquido), asociada con el transporte del adsorbato desde el fluido a través de la capa estacionaria de solvente, llamada capa límite hidrodinámica, película líquida o película exterior, que rodea las partículas de adsorbente. El transporte de masa a través de esta capa ocurre por difusión molecular para el cual la fuerza motriz es la diferencia de concentraciones. La velocidad de esta difusión depende de las propiedades hidrodinámicas del sistema.

Difusión intrapartícula (interna) Comprende la transferencia del adsorbato desde la superficie de una partícula de adsorbente a través del fluido que llena los poros hasta los centros en el interior de la partícula. Es independiente de las condiciones hidrodinámicas en el sistema, pero depende del tamaño y la estructura del poro de la partícula. A su vez, esta etapa se desarrolla a través de dos mecanismos: uno en el cual se da la difusión

molecular del adsorbato a través del líquido situado en el interior de los poros del adsorbente denominado **difusión de poro**, cuya velocidad depende del valor de las difusividades del adsorbato a través del fluido que llena el poro. El otro mecanismo implica la difusión de los solutos a través de la superficie de adsorbente hasta alcanzar los centros activos para la adsorción, conocido como **difusión superficial**. La difusión superficial sólo ocurre si las fuerzas de atracción superficiales no son lo suficientemente fuertes para prevenir la movilidad superficial de las moléculas. Es más probable que se produzca de forma significativa en adsorbentes porosos con una alta área superficial y poros estrechos. Generalmente la difusión de poro se da en los macroporos y la difusión superficial en los microporos, por lo que ambas actúan normalmente en paralelo en el interior de la partícula de adsorbente. En el modelado de la adsorción de contaminantes de agua y agua residual, la difusión superficial normalmente se toma como el mecanismo dominante de difusión intrapartícula.

Adsorción Tras el transporte del adsorbato a un centro disponible, se produce la adsorción propiamente dicha, donde el adsorbato queda retenido en los sitios activos que se encuentran en los poros internos del adsorbente. Esta etapa se considera que tiene lugar de forma instantánea.

Es preciso mencionar que la velocidad del proceso global de adsorción dependerá de la etapa más lenta. Puesto que la difusión en la fase líquida (transferencia externa de masa) se puede acelerar por efecto de la agitación este paso generalmente no es considerado como paso limitante, así como la etapa de adsorción. Por lo que la etapa limitante suele presentar un control de tipo difusional.

Figura 1-2: Mecanismo del proceso de adsorción.



Tomado de Çeçen y col. [96].

Se han propuesto varios modelos empíricos para describir el mecanismo de adsorción. En general, pueden clasificarse en dos grupos:

- *Modelos cinéticos*, como los de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden, así como el de Elovich y el de Avrami, donde se considera que la velocidad global de adsorción no es controlada por ninguna de las etapas de transporte de masa, sin embargo, supone que la etapa controlante es la velocidad de adsorción del adsorbato sobre un sitio activo en la superficie del adsorbente, despreciando la difusión intrapartícula y el transporte externo de masa.
- *Modelos difusionales*, representados por la Ley de Fick, como el de difusión intrapartícula que considera que la velocidad global de adsorción de un compuesto sobre un material poroso ocurre mediante el mecanismo de las etapas presentadas anteriormente.

Modelo de pseudo-primer orden

Este modelo también conocido como de Lagergren puede haber sido el primero que se desarrolló para describir sistemas líquido-sólido. Consiste en una ecuación de pseudo-primer orden, basada en la adsorción física del adsorbato sobre el adsorbente.

En un proceso de adsorción, se supone que la velocidad es proporcional a la diferencia entre la capacidad de adsorción del adsorbente y la cantidad adherida al adsorbente a un tiempo dado, t . La ecuación diferencial del modelo es:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (1.13)$$

Integrando la expresión para la condición inicial $t = 0$, $Q_t = 0$, se puede obtener la ecuación integral del modelo [98].

$$Q_t = Q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1.14)$$

Donde Q_t y Q_e son la cantidad de adsorbato adherido al adsorbente a un tiempo dado t y en el equilibrio ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), respectivamente. k_1 es la constante cinética de transferencia de masa de Lagergren o de pseudo-primer orden (min^{-1})

Modelo de pseudo-segundo orden

En este se asume que la capacidad de adsorción es proporcional al número de sitios activos ocupados en el adsorbente; es decir, este modelo se basa en la capacidad de adsorción en el equilibrio cuyo mecanismo de remoción es la quimisorción del adsorbato sobre la superficie de materiales adsorbentes micro y mesoporosos en fase líquida. La ley de velocidad se expresa como [99,100] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (1.15)$$

Integrando con las mismas condiciones iniciales se obtiene la expresión integral:

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e^2 t} \quad (1.16)$$

Donde k_2 es la constante cinética de pseudo-segundo orden ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

Modelo de Elovich

Este modelo fue originalmente desarrollado para describir la cinética de quimisorción de gases en superficies sólidas, pero también ha sido utilizado para describir la cinética de adsorción/desorción de varios contaminantes sobre diversos adsorbentes [101]. La ecuación de Elovich es generalmente expresada como [102]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = a e^{(-bQ_t)} \quad (1.17)$$

En el caso que $abt \gg 1$ y aplicando las condiciones iniciales se tiene:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t \quad (1.18)$$

Donde a es la constante cinética de la velocidad de quimisorción a cobertura cero ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), b es la extensión de la superficie cubierta y constante de desorción (g.mg^{-1}).

Modelo de Avrami

La ecuación de Avrami fue originalmente desarrollada para describir la transición de fase y el crecimiento de cristales de materiales [103]. La forma general del modelo es:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_{AV}^{n_A} t^{n_A-1} (Q_e - Q_t) \quad (1.19)$$

La forma integrada aplicando las condiciones iniciales es:

$$Q_t = Q_e \{1 - \exp[-(k_{AV} t)^{n_{AV}}]\} \quad (1.20)$$

Donde k_{AV} es la constante cinética (min^{-1}) y n_{AV} representa el orden de reacción, relacionado con los posibles cambios del mecanismo de adsorción que tiene lugar durante el proceso de adsorción. En lugar de seguir solo un orden cinético entero, el mecanismo

de adsorción podría seguir múltiples órdenes cinéticos que se cambian durante el contacto del adsorbato con el adsorbente [104]. El exponente también representa la dimensionalidad del crecimiento de los sitios de adsorción.

Modelo de difusión intrapartícula

Este modelo, desarrollado por Weber y Morris (1962), es utilizado para la identificación del mecanismo controlante del proceso de adsorción. Asume que la difusión en película es insignificante y propone la representación de la cantidad media adsorbida frente a la raíz cuadrada del tiempo, según la expresión:

$$Q_t = k_d t^{0.5} + C \quad (1.21)$$

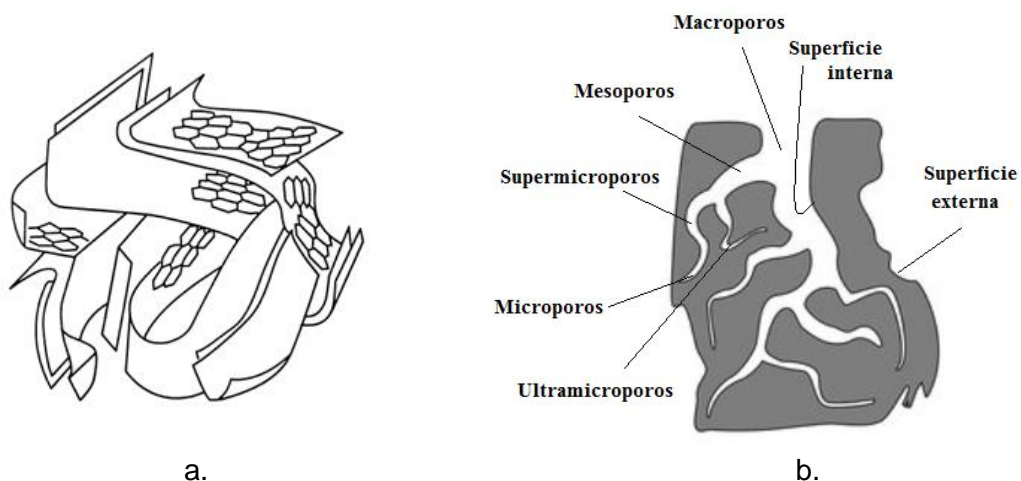
Donde k_d es la constante de velocidad de difusión intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$) y c es la constante referida al espesor de la capa límite (mg.g^{-1}). El valor de c da una idea de el grosor de la capa límite de transferencia de masa alrededor de la partícula. De forma que un mayor valor supone un mayor tamaño de esta capa y por lo tanto una mayor resistencia al transporte de masa externo.

La gráfica Q_t vs $t^{0.5}$ será lineal si está involucrada la difusión intrapartícula, y si $c = 0$, implica que el proceso de adsorción está controlado exclusivamente por esta. Diversos estudios han mostrado que tales gráficas pueden presentar linealidad múltiple que indica que ocurren dos o más pasos. La primera porción más aguda corresponde a la difusión externa en los poros más grandes. La segunda porción se asocia a la difusión interna o adsorción gradual en los microporos, donde la difusión intrapartícula controla la velocidad. La tercera porción es la etapa de equilibrio final donde la difusión intrapartícula comienza a disminuir debido a las concentraciones extremadamente bajas de soluto en la solución [105].

1.4 Carbón activado

El carbón activado es un sólido amorfo constituido fundamentalmente por carbono, que puede considerarse como la contraposición de las estructuras perfectamente ordenadas de las dos formas alotrópicas del carbono (diamante y grafito). La estructura física del carbón activado puede considerarse como átomos de carbono con hibridación sp^2 , los cuales se unen a los otros átomos de carbono formando ángulos de 120° dando lugar a láminas planas de anillos hexagonales o capas grafénicas. Sin embargo, los planos hexagonales no están bien orientados, sino desplazados unos respecto a otros y entrecruzados entre sí, formando una estructura de planos basales unidos por fuerzas de Van der Waals [106]. De hecho, se produce el plegamiento de las láminas hexagonales produciendo una estructura rígida, con muy poca movilidad, lo que evita el ordenamiento creando intersticios que dan origen a los diferentes tipos de porosidad como se presenta en la Figura 1-3:(a).

Figura 1-3: Representación esquemática de un carbón activado. a. Estructura de planos basales, b. Estructura porosa.



Tomado y adaptado de Stoeckli [107]

Según la IUPAC es posible hacer una clasificación de los poros de acuerdo con su tamaño, como se presenta en la Figura 1-3:(b):

Microporos: Su tamaño no excede los 2 nm, donde el volumen ocupado por estos poros oscila generalmente entre $0,2$ y $0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ de adsorbato líquido, siendo los responsables de más del 95% de la superficie específica y la alta capacidad de adsorción de moléculas pequeñas, cuyas dimensiones son del orden de la molécula a adsorberse, lo que descarta la posibilidad de una condensación capilar, pues no es posible la formación de un menisco. Se llenan a bajas presiones relativas (como máximo a 0,01) en la fisisorción de gases [108]. En los microporos, la energía de interacción para las moléculas es alta como consecuencia del potencial de adsorción creado por la proximidad de las paredes del poro. Una clasificación más precisa distingue dos tipos de microporos: los *microporos estrechos* o *ultramicroporos* ($< 0,7 \text{ nm}$) y *supermicroporos* ($0,7\text{-}2 \text{ nm}$), cuyas dimensiones son algo superiores a las de las moléculas a adsorber e inferiores a las de los mesoporos [109].

Mesoporos: Su tamaño se encuentra entre 2 y 50 nm, donde el volumen correspondiente a estos poros suele ser menor de $0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ de adsorbato líquido y su superficie es generalmente inferior al 5% de la superficie total del adsorbente [108]. Sus dimensiones corresponden a varios diámetros moleculares, lo que posibilita la condensación capilar del adsorbato, responsable de la aparición de ciclos de histéresis en las isotermas de adsorción del adsorbato, llenándose a presiones relativas por encima de 0,3. Los mesoporos son importantes para la adsorción de moléculas más grandes, debido a que junto con los macroporos son los poros de transporte al interior de las partículas y a la microporosidad [110].

Macroporos: Su tamaño excede los 50 nm, cuyo volumen ocupado es menor de $0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ de adsorbato líquido. No se llenan por razones cinéticas, mediante condensación capilar, por lo que su función principal es la de servir de transporte, permitiendo que el adsorbato pase rápidamente hasta los poros más pequeños situados en el interior de las partículas del carbón activado [108].

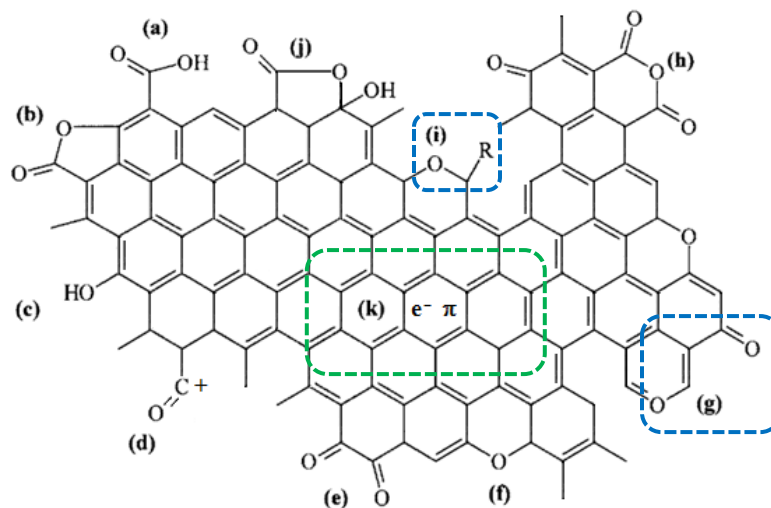
Las capas grafénicas pueden presentar una gran cantidad de imperfecciones o defectos dislocaciones, vacancias atómicas, impurezas, anillos no aromáticos, además de aristas o bordes que constituyen sitios altamente energéticos, asociados con densidades más altas de electrones no apareados, llamados sitios activos por su alta reactividad [111] y por lo tanto, muestran una fuerte tendencia a quimisorber otros heteroátomos, como oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, azufre, etc., dando lugar a compuestos superficiales estables.

La presencia de estos grupos superficiales determina el carácter químico aparente de la superficie del carbón activado [110], así como el carácter hidrofóbico o hidrofílico de este [112]. La naturaleza exacta de estos grupos superficiales no está completamente establecida; sin embargo, se sabe que hay diversos tipos de grupos superficiales. El carácter ácido está asociado con grupos superficiales como ácido carboxílico, lactona, fenol, anhídrido y carbonilo en forma de quinona e hidroquinona, tanto que los grupos tipo pirona y cromeno se les relaciona con el carácter básico. Por otro lado, la superficie no polar del carbón activado tiene propiedades básicas asociadas con regiones ricas en electrones π localizadas en los planos basales del grafeno [109,113]. En algunos estudios se ha sugerido que la propiedad básica derivada de los planos basales es débil en comparación con la derivada de grupos funcionales básicos y que el aumento de grupos ácidos en la superficie por lo general conduce a la disminución en los grupos básicos [109].

Aunque la microporosidad es la razón principal de la gran capacidad de adsorción de los carbones activados, la composición química de la superficie también juega un papel importante en el comportamiento de la adsorción.

En la Figura 1-4, se muestran los grupos superficiales oxigenados más comunes presentes en la superficie del carbón activado, susceptibles de formar interacciones específicas entre el soluto y el adsorbente. Resaltados en azul se encuentran los grupos funcionales a los cuales se les atribuye el carácter básico y en verde se muestran las regiones apolares de la superficie basal del carbón activado que intervienen en interacciones inespecíficas con las regiones apolares del soluto.

Figura 1-4: Representación esquemática de los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del carbón activado: (a) carboxilo, (b) lactona, (c) hidroxilo, (d) carbonilo, (e) quinona, (f) éter, (g) pirona, (h) anhídrido carboxílico, (i) cromeno, (j) lactol y (k) densidad de electrones π en los planos basales del carbón activado.



Tomado y modificado de Badosz y col. [114]

1.4.1 Preparación de carbones activados

Los precursores para la preparación de carbones activados son variados, en general cualquier material con un alto contenido de carbono tal como madera y otros compuestos lignocelulósicos, lignito, coque, turba y carbón bituminoso con bajo contenido de componentes inorgánicos son los más empleados en su elaboración. La principal ventaja del uso de materiales lignocelulósicos como precursores radica en su bajo precio y aprovechabilidad, ya que son considerados residuos en muchos casos que no tienen aplicación ninguna [26]. Los residuos lignocelulósicos procedentes de la agricultura han sido ampliamente utilizados para la preparación de carbones activados [31,101,115–118], dentro de estos el cuesco de palma africana ha demostrado su potencial como precursor de carbón activado [119,120].

El cuesco de palma africana es un subproducto del procesamiento del aceite de palma africana (*Elaeis guineensis*), constituyendo el endocarpio que recubre el fruto de la palma. Esta industria tiene una presencia importante en la economía mundial, especialmente en países del sudeste asiático como Malasia e Indonesia, donde se estima que para el 2008, tenían una producción de aceite de palma de 17,7 y 19,3 millones de toneladas, respectivamente, generando aproximadamente 1,1 toneladas por hectárea de este subproducto [121]. Actualmente, a nivel mundial Colombia es el cuarto mayor productor de aceite de palma y el primero en América, con una producción de 1,6 millones de toneladas en 2017, lo que genera alrededor de 0,73 toneladas por hectárea de almendra de palma [122] y constituye una gran cantidad de residuos que se hace necesario disponer.

En la literatura se ha reportado la preparación de carbón activado a partir de cuesco de palma [123–126], dado su alto contenido de carbono (50%) que consiste en celulosa

(17%), lignina (53%) y hemicelulosa (30%), así como alta densidad, alta materia volátil y bajo contenido de cenizas [125,127]. Condiciones que permiten la producción de carbón activado con alta densidad y gran volumen de poros.

Carbonización: Esta es la primera etapa del proceso de producción de carbón activado, donde el material precursor es sometido a un tratamiento térmico o pirólisis en atmósfera inerte (usualmente nitrógeno) a temperaturas inferiores a los 1073 K; buscando eliminar el contenido de materia volátil del precursor, disminuir su densidad y aumentar el contenido de carbono. En esta etapa hay una degradación del material lignocelulósico debido a la carbonización y aromatización del esqueleto carbonado dando origen a la estructura porosa inicial. Sin embargo, durante el proceso de carbonización, algunos de los poros del carbón resultante se llenan o se bloquean parcialmente con alquitranes, por lo que se requiere de una etapa de activación para mejorar las características texturales.

Activación: El objetivo de la activación es el de transformar el carbonizado en un material altamente adsorbente debido al incremento y ensanchamiento de su porosidad interna. Existen dos tipos de activación dependiendo del agente activante utilizado.

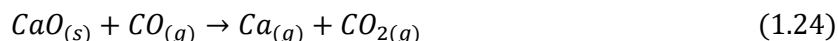
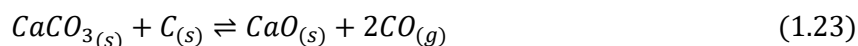
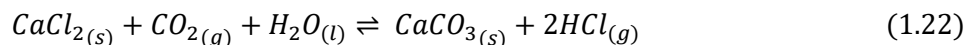
- **Física;** usualmente son utilizados el vapor de agua y el CO₂ que actúan como agentes oxidantes suaves generando una reacción de gasificación parcial, que consiste en la remoción selectiva de los átomos de carbono localizados en los bordes de los pliegues que conforman los planos basales de la estructura aromática y que poseen una alta reactividad, creándose así la porosidad. Debido a que estas reacciones son endotérmicas, el proceso de activación necesita un aporte externo de energía, y un control adecuado de la temperatura. Generalmente se acepta que la activación con vapor de agua genera una mayor cantidad de meso y macroporosidad, en tanto que la activación con CO₂ produce un mayor desarrollo de microporosidad. Aunque la activación física se lleva a cabo, en general, en dos etapas, también puede realizarse en un único paso, ya que la eliminación de la etapa de carbonización permite reducir los costos de operación. Además, se ha descrito que la activación en un solo paso de residuos lignocelulósicos conduce a carbones activados con mejores características, en términos de área [119].
- **Química;** se utilizan diversos agentes químicos que limitan la formación de alquitranes aumentando el rendimiento del proceso. Esta puede efectuarse de dos formas: Por impregnación directa del precursor con una solución concentrada del agente activante o por impregnación del carbonizado y luego un tratamiento térmico (pirólisis) en ambos casos, para terminar de desarrollar la porosidad del material [106]. En el proceso pirolítico la impregnación química deshidrata el precursor, incrementando el grado de aromatización de la matriz carbonosa y creando una estructura porosa tridimensional rígida [119].

1.4.2 Activación con sales metálicas

Como se presentó anteriormente, el agente activante actúa como agente deshidratante para inhibir la formación de alquitranes durante la descomposición pirolítica y también como catalizador para mejorar la gasificación del carbón. Los agentes activantes, como ácidos (H_3PO_4), bases (KOH) y sales metálicas de cloruro ($ZnCl_2$) se usan con frecuencia, generando una porosidad uniforme y similar al volumen del agente activante introducido en la partícula, la cual se encuentra principalmente en la región de los microporos, con un desarrollo relativamente pequeño de mesoporosidad [85,128].

La utilización de $ZnCl_2$ en la preparación de carbón activado se ha investigado rigurosamente, así como el hecho de su toxicidad para los organismos acuáticos [129], por lo tanto, se han estudiado otras posibles alternativas como las sales de $CaCl_2$ y $MgCl_2$ [130]. De manera similar, estudios previos han demostrado los beneficios de agregar sales metálicas para catalizar la reacción de gasificación del carbón ($C - CO_2$ y $C - H_2O$), lo que conduce a la obtención de materiales con una distribución de tamaño de poro más amplia [131–133]. Por otra parte, Liu y col. [134], evaluaron el efecto catalizador sobre la degradación de celulosa y hemicelulosa en rastrojo de maíz de varias sales metálicas entre las que se encuentran $MgCl_2$ y $CaCl_2$, mostrando un ligero efecto positivo disolviendo la fracción de hemicelulosa.

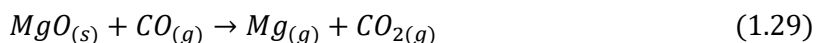
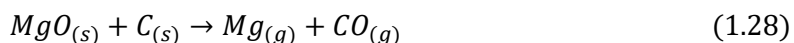
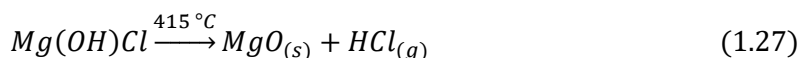
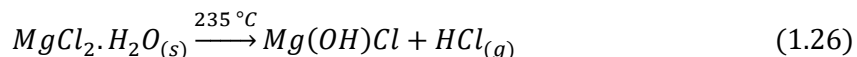
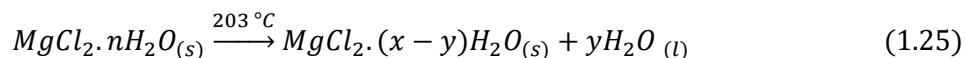
Durante la carbonización del precursor impregnado se produce la conversión del $CaCl_2$, como se muestra en las siguientes ecuaciones [135]:



A medida que el precursor impregnado se calienta dentro del reactor en ausencia de oxígeno, se produce primero $CaCO_3$, que luego se convierte en CaO por el carbón fijado en el carbón activado. Este CaO puede formar una capa en la superficie del carbón activado.

Rufford y col. [136] realizaron el análisis termogravimétrico (TGA) de café molido tratado con $MgCl_2$, el perfil de descomposición mostró que la pérdida de moléculas de agua ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) que sucede en múltiples pasos domina la curva TGA a temperaturas menores a 200 °C. Entre 210 y 510 °C hay varios pasos de pérdida de peso que incluyen la deshidratación a $MgCl_2$ anhidro (~ 300 °C) y la rehidrólisis de $MgCl_2$, la descomposición de $MgCl_2$ a MgO y la gasificación del precursor de carbono. A temperaturas superiores a 500 °C, el $MgCl_2$ se descompone directamente a MgO para dejar partículas de MgO dentro de la matriz de carbono.

Durante la carbonización del precursor impregnado con $MgCl_2$ se produce la conversión como se muestra en las siguientes ecuaciones [137–139]:



También se puede presentar la siguiente reacción indirecta con ambas sales:



Mondal y col. [135] presentaron la preparación de carbones activados producidos a partir de cascarilla de arroz impregnada con $CaCl_2$ para la eliminación de arsénico trivalente en agua contaminada. Reportaron áreas superficiales entre 109-173 $m^2 \cdot g^{-1}$, que muestran un aumento en el área con el aumento en la concentración de sal, lo que favorece la formación de porosidad. Sin embargo, estos valores bajos pueden estar relacionados con las condiciones de preparación como la temperatura de activación utilizada (873 K) y la falta de lavado posterior de los sólidos, lo que podría conducir al bloqueo de la porosidad y, por lo tanto, a la baja adsorción de nitrógeno.

Da Silva y col. [31] prepararon carbones activados usando subproductos del proceso de producción de cera a partir de palma de carnauba (hojas), de la extracción de aceite de semillas de macauba (endocarpio) y de la producción de nuez de pino (cáscara), por activación química con $CaCl_2$ (1 M) y activación térmica a 773 K, con un lavado posterior. El área superficial de los carbones activados obtenidos oscila entre 265-431 $m^2 \cdot g^{-1}$, volumen de poro 0,12-0,25 $cm^3 \cdot g^{-1}$ y volumen de microporos 0,082-0,12 $cm^3 \cdot g^{-1}$, lo que sugiere el desarrollo de mesoporosidad en los sólidos.

Acevedo y col. [140] evaluaron el efecto de la concentración (3, 5 y 7% p/v) y la temperatura (773-1073 K) en la preparación de carbones activados por activación química con $MgCl_2$ y $CaCl_2$ a partir de cuesco de palma y su influencia en el desarrollo de porosidad. Determinaron áreas superficiales entre 19-501 $m^2 \cdot g^{-1}$ y volúmenes de poro entre 0,03-0,29 $cm^3 \cdot g^{-1}$. En función de sus resultados, la disminución en la concentración de la sal y el aumento de la temperatura, favorecieron el desarrollo de la porosidad en los sólidos.

1.4.3 Caracterización fisicoquímica de los carbones activados

Las técnicas descritas corresponden a las metodologías más usadas para caracterizar carbones activados usados en la adsorción de compuestos orgánicos desde fase acuosa.

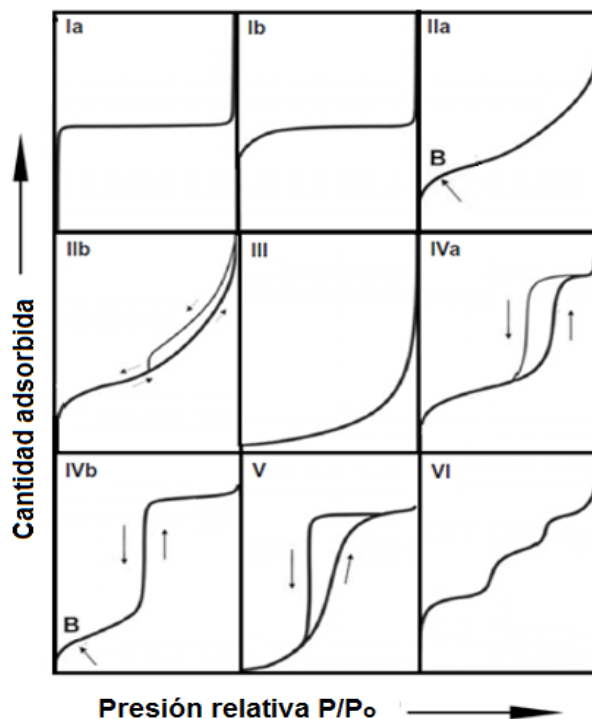
Caracterización textural

La adsorción física de gases, además de proporcionar información relevante sobre la adsorptividad de un gas en un adsorbente dado, puede utilizarse para determinar el área superficial, volumen de poros y la distribución de tamaño de poro de dicho adsorbente. El proceso se pueden dividir según las presiones relativas que pueden atribuirse a procesos de llenado de poros en etapas múltiples [141], tales como:

- Llenado de microporos estrecho (10^{-6} - 10^{-4})
- Formación de monocapa en las superficies de supermicroporos (10^{-4} - 10^{-2})
- Llenado de estos supermicroporos (10^{-2} - 10^{-1})
- Formación de monocapa y llenado de mesoporos por condensación capilar (0,1-0,9)
- Llenado de macroporos por condensación capilar, que tiene lugar a presiones relativas cercanas a la unidad (0,9-1,0).

Los adsorbatos más frecuentemente utilizados para caracterizar la estructura porosa son el N_2 a 77 K y el CO_2 a 273 K, debido a que aportan información complementaria. La adsorción de N_2 cubre un amplio rango de presiones relativas (10^{-6} a 1), aportando información de los mesoporos y microporos anchos (supermicroporos). Mientras que la adsorción de CO_2 aporta información de los microporos de tamaño inferior a 1 nm. A pesar de las dimensiones cinéticas similares (0,33 nm CO_2 y 0,36 nm N_2) de ambas moléculas, la diferencia reside principalmente en la temperatura de la isoterma, debido a que la baja temperatura que se utiliza para el N_2 hace que disminuya su difusión a través de los poros, por lo que se dificulta su acceso a los microporos de menor tamaño; sin embargo, la temperatura a la que se realiza la adsorción de CO_2 , facilita su difusión en los microporos más estrechos. Además, en ausencia de restricciones de difusión, la adsorción de CO_2 a 273 K solo cubre un rango de presión relativa de hasta 0,03 y en consecuencia, proporciona el volumen de microporos estrechos [142].

Las isotermas de adsorción son usualmente representadas en forma gráfica mostrando diferentes formas, las cuales son características de los diferentes sistemas gas-sólido. Estas formas son importantes, dado que proveen información preliminar útil sobre la estructura de los poros del adsorbente. La mayoría de isotermas pueden ser divididas en nueve grupos según una clasificación extendida de la IUPAC (Figura 1-5). Los tipos I, II, III, IV y V son similares a las originalmente propuestas por Brunauer, Deming, Deming and Teller (1940), las cuales son usualmente referidas como BDDT o clasificación de Brunauer (1945). La isoterma tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada, siendo una clase poco común y más de tipo teórico [111].

Figura 1-5: Clasificación de las isothermas de adsorción propuestas por la IUPAC.

Tomado y modificado de Rouquerol y col. [111]

A continuación, se dan algunas de las características que presentan las isothermas de adsorción según su clasificación:

Tipo I: Las isothermas tipo I(a) y I(b) son características de materiales microporosos. El tipo I(a) corresponde al llenado de microporos estrechos ($< \approx 1$ nm), mientras que el tipo I(b) indica la presencia de microporos más anchos y mesoporos, posiblemente estrechos ($< \approx 2,5$ nm). Con todas las isothermas de Tipo I, la adsorción limitante depende del volumen de microporos disponible.

Tipo II: Las isothermas Tipo II(a) y II(b) son cóncavas respecto al eje de la presión relativa, luego aumentan linealmente y finalmente se vuelven convexas, lo cual puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida, cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. La ordenada del punto B da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para la formación de la monocapa. En el caso de una isoterma de Tipo II(a), la ausencia de histéresis de adsorción es la primera condición que debe satisfacerse para la adsorción monocapa-multicapa "normal" sobre una superficie abierta y estable. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no porosos o de adsorbentes macroporosos. Las isothermas Tipo II(b) exhiben una histéresis, donde el estrecho bucle es el resultado de la condensación capilar inter-partícula (usualmente dentro de un agregado no rígido).

Tipo III: No hay formación de monocapa. Esta forma es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente, en un adsorbente no-poroso o macroporoso. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

Tipo IV: A bajas presiones se comportan como la del Tipo II, nivelándose a altas presiones con un patrón de saturación característico, aunque esto puede ser corto y reducido a un punto de inflexión. Las isothermas de Tipo IV(a), que son mucho más comunes que el tipo IV(b), presentan bucles histéresis asociados con el llenado y vaciado de los mesoporos por condensación capilar. Las isothermas de Tipo IV(b) son completamente reversibles y están dadas por unas pocas estructuras que presentan mesoporos cónicos y cilíndricos que están cerrados en el extremo cónico.

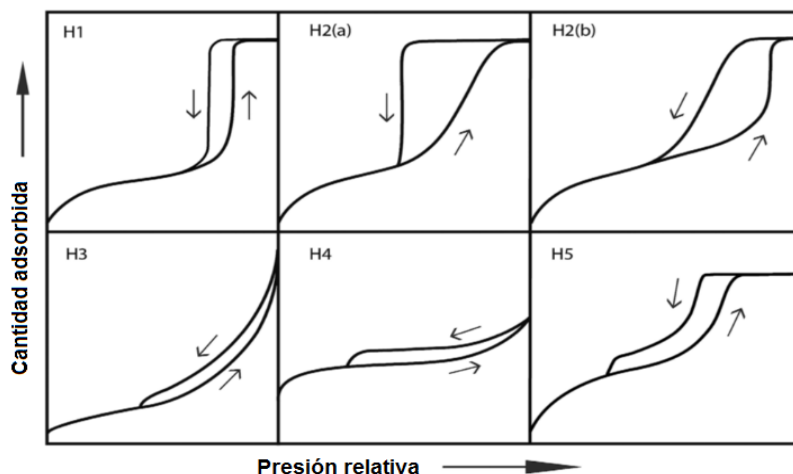
Tipo V: Del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isoterma se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato-adsorbente son débiles sobre un sólido microporoso o mesoporoso. Normalmente exhibe un bucle de histéresis que está asociado con el mecanismo de llenado y vaciado de poros. En la práctica es poco usual encontrarse con este tipo de isothermas.

Tipo VI: es un tipo de isoterma escalonada, siendo la menos común de todas las isothermas. Está asociada con la adsorción capa por capa sobre una superficie altamente homogénea tal como el carbono grafitado. La nitidez de los escalones depende del sistema y de la temperatura.

La geometría de los poros también influye en la forma de las isothermas, generando en algunas ocasiones un bucle de histéresis generalmente asociado con la condensación capilar y su producción a una presión diferente a la que se origina la evaporación capilar ocasionando que el ciclo de adsorción-desorción no sea reversible.

En estructuras porosas más complejas, la ruta de desorción a menudo depende de los efectos de red y del bloqueo de los poros. Estos procesos ocurren si poros anchos tienen acceso a la superficie externa sólo a través de cuellos estrechos (poros tipo cuello de botella). La parte ancha del poro se llena y se mantienen así durante la desorción hasta que los cuellos estrechos se vacían a bajas presiones. En una estructura porosa, las presiones de desorción dependen del tamaño y la distribución espacial de los cuellos del poro. Si los diámetros de cuello no son demasiados pequeños, la red puede vaciarse a una presión relativa correspondiente a un umbral de percolación característica [143].

Diferentes formas de bucles de histéresis han sido reportadas, siendo los principales tipos mostrados en la Figura 1-6.

Figura 1-6: Clasificación de los bucles de histéresis.

Tomado y modificado de Thommes y col. [143]

El *Tipo H1*, se presenta en materiales con un rango estrecho de mesoporos uniforme. Usualmente, los efectos de red son mínimos y el bucle estrecho y empinado representa la condensación retardada en la rama de adsorción. Sin embargo, este tipo de histéresis se ha encontrado en redes de poros tipo botella de tinta donde el ancho de la distribución del tamaño del cuello es similar al ancho de la distribución de tamaño del poro/cavidad.

El *Tipo H2* se presentan en estructuras porosas más complejas en las que los efectos de la red son importantes. La rama de desorción muy empinada es característica y se atribuye al bloqueo/percolación en un rango de poros de cuellos estrecho o a la evaporación inducida por cavitación. Este tipo de histéresis está asociado con el bloqueo de poros, pero la distribución del tamaño del ancho del cuello del poro es mucho mayor

En el *Tipo H3* se presentan dos rasgos distintivos (a) la rama de adsorción se asemeja a una isoterma de Tipo II(b) el límite inferior de la rama de desorción se encuentra normalmente en el nivel p/p_0 de la cavitación inducida. Bucles de este tipo se presentan en agregados no rígidos de partículas similares a placas (ciertas arcillas), pero también si la red porosa se compone de macroporos que no están completamente llenos con el condensado de los poros.

El *Tipo H4* es similar al anterior, pero la rama de adsorción está compuesta por los Tipos I y II, la adsorción más pronunciada a bajas presiones relativas se asocia al llenado de microporos. Este tipo de histéresis se encuentran a menudo en carbones micro-mesoporosos.

El *Tipo H5* es inusual, presentando una forma distintiva asociada con ciertas estructuras de poros que contienen mesoporos abiertos y parcialmente bloqueados.

La interpretación de las isothermas de adsorción se analiza por los modelos de Brunauer, Emmett y Teller (BET) y de Dubinin-Raduskevich para determinar el área superficial y el volumen de poro, respectivamente.

▪ Modelo Brunauer, Emmet y Teller (BET)

El modelo propuesto por S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller (BET) fue desarrollado a partir del propuesto por Langmuir permitiendo extender el análisis a la adsorción en multicapa. Está basado en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción, aplicable únicamente a fenómenos de adsorción física [84]. Además de algunos supuestos, entre los cuales se encuentran: a) la superficie del adsorbente es homogénea, b) la adsorción en la superficie se produce en capas sucesivas, análogo al proceso de condensación, c) no se consideran interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas, y d) a presión similar a la de saturación, el vapor condensa como si fuera un líquido en el que el número de capas adsorbidas es infinito [90].

La ecuación del modelo BET se puede expresar como:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_o} \quad (1.31)$$

Donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio, P_o es la presión de vapor de saturación del adsorbato, V es el volumen adsorbido a condiciones estándar ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), V_m es el gas adsorbido en la monocapa ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) y C es un parámetro energético del proceso relacionado con la entalpía de adsorción [84,144].

$$C = A \exp(\Delta H_{ads}/RT) \quad (1.32)$$

A es una constante, ΔH_{ads} es el calor neto de adsorción dado por la diferencia entre el calor de adsorción en la primera capa y la entalpía de condensación [81].

En general, la ecuación BET se comporta de forma lineal en el rango de presiones relativas entre 0,05 y 0,30-0,35, por lo que los poros se llenan a presiones relativas bajas sin que se produzca el fenómeno de condensación capilar. Así, el llenado multicapas, asumido en el modelo BET, pierde su significado físico, por lo que este método puede sub o sobreestimar el área específica para sólidos microporosos. Por lo que la elección de rango de presión relativa pertinente para el análisis de adsorbentes microporosos es de gran importancia con el fin de reducir cualquier subjetividad en la evaluación de la capacidad de la monocapa. De esta manera, se utiliza el procedimiento propuesto por Rouquerol y col. [111] basado principalmente en los siguientes criterios: a) el parámetro C debe ser positivo (el intercepto negativo en la gráfica BET es una indicación de que se está fuera del rango apropiado) y b) la aplicación de la ecuación BET debe ser limitada al rango donde el término $V(P_o - P)$ aumenta continuamente con la presión relativa

El área superficial aparente es uno de los parámetros más utilizados en sólidos porosos, ya que permite caracterizar y comparar distintos adsorbentes. Y se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V} \times N_A \times \sigma_m \times 10^{-18} \quad (1.33)$$

Siendo S_{BET} el área superficial aparente ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), N_A el número de Avogadro ($\text{moléc} \cdot \text{mol}^{-1}$) y σ_m el área transversal que ocupa cada molécula de adsorbato ($0,162 \text{ nm}^2 \cdot \text{moléc}^{-1}$ de N_2 a 77 K) y V el volumen molar del gas adsorbido (cm^3).

▪ Modelo de Dubinin-Raduskevich (DR)

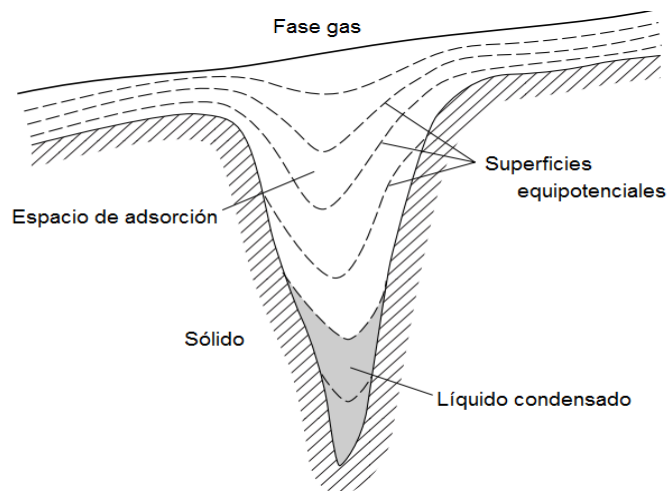
A partir de la teoría de Polanyi, Dubinin y Raduskevich dedujeron la primera teoría para el mecanismo del llenado de los microporos. Expusieron que para un determinado adsorbente y diferentes adsorbatos, un mismo valor de potencial de adsorción, implicaba la adsorción de volúmenes iguales. De esta manera, se puede caracterizar la interacción entre un adsorbente y un determinado adsorbato por su potencial de adsorción (A), definido como:

$$A = RT \ln \left(\frac{C_s}{C} \right) \quad (1.34)$$

Donde C es la concentración de soluto en la solución y C_s la concentración de saturación.

La teoría de Polanyi considera que para una molécula ubicada dentro del campo de fuerza atractivo de un sólido microporoso, existe un potencial de adsorción (A) entre la molécula y la superficie sólida, que se deriva de la fuerza dipolo inducido (fuerza de London) de la molécula y los átomos de la superficie, que es de naturaleza de corto alcance. El potencial A en una ubicación particular dentro del espacio de adsorción puede verse como la energía requerida para transportar la molécula de esa ubicación (seno de la solución) a un punto fuera del campo de fuerza atractivo del sólido (superficie del adsorbente). Por lo tanto, la magnitud de A para un adsorbato depende de su proximidad a la superficie sólida. Siendo más alta en el poro más estrecho (o en la porción más estrecha de un poro) porque el adsorbato está más cerca de material sólido. Por lo que se forman una serie de superficies equipotenciales correspondientes a valores sucesivamente más bajos del potencial de adsorción con el aumento del tamaño de poro [90,145] como se muestra en la Figura 1-7.

De hecho, estas superficies equipotenciales delimitan espacios o volúmenes donde ocurre la adsorción, por lo que para un adsorbente determinado existe una única relación general, denominada curva característica, que es válida para describir la adsorción de cualquier adsorbato puro en ese adsorbente.

Figura 1-7: Modelo esquemático de las superficies equipotenciales de Polanyi.

Tomado y modificado de Chiou [145].

Por lo tanto, si un adsorbente se expone a una presión parcial creciente de un vapor, la condensación tiene lugar comenzando con la región del potencial más alto (o en el poro más fino) y luego con la región del potencial de adsorción progresivamente más bajo hasta la adsorción total, con lo que el espacio se llena a medida que la presión ambiental se satura (es decir, a medida que el potencial de adsorción se vuelve cero).

Basado en lo anterior, el modelo de Dubinin-Radushkevich se basa en la premisa de que la adsorción en los microporos sigue un mecanismo de llenado de poro en lugar de una estratificación molecular y condensación capilar [146,147], sugiriendo una expresión gaussiana para relacionar el llenado de los microporos y el potencial de adsorción, la cual se aplica a presiones muy bajas, es decir $P/P_0 \leq 0,01$, que es en donde se lleva a cabo el proceso de llenado de los microporos.

$$V = V_0 \exp \left[\left(\frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (1.35)$$

Donde V representa el volumen de llenado de los microporos a la temperatura T , V_0 es el volumen máximo que el adsorbato puede ocupar y E es la energía característica relacionada con la fuerza de adsorción entre el adsorbato y el adsorbente. El exponente n representa la heterogeneidad superficial y cuando toma el valor de 2, indica la homogeneidad de la estructura microporosa.

Para los sólidos que tienen una distribución estrecha del tamaño de microporo, la ecuación (1.35) con $n = 3$, describe bien los datos. Por lo tanto, si el parámetro n de un sistema dado se desvía de 3 (generalmente < 3), se dice que el sistema es heterogéneo o tiene una

distribución de tamaño microporos más amplia. Los valores típicos de n para carbones activados se encuentran entre 1,2 y 1,8. Por lo que el parámetro n , puede ser utilizado como un parámetro empírico para caracterizar la heterogeneidad del sistema.

Realmente la ecuación (1.35) es la representación de la ecuación de Dubinin-Astakhov (DA), que se ha usado para describir el volumen de llenado de microporos y la heterogeneidad energética de los sólidos, dado que en sólidos carbonosos que presentan un alto grado de quemado durante la activación, el grado de heterogeneidad aumenta a causa de una distribución de tamaño de poros más amplia y en tales casos la ecuación DR no describe bien los datos de equilibrio. De hecho cuando $n = 2$, la ecuación DA se reduce a la ecuación DR [90].

La ecuación de Dubinin-Radushkevich expresada en términos del volumen adsorbido es:

$$V = V_o \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left(\frac{P_o}{P} \right) \right] \quad (1.36)$$

Siendo V el volumen de gas adsorbido como líquido a la presión P , V_o el volumen de microporos, B una constante dependiente de la distribución de tamaño de poros y β el coeficiente de afinidad característico del adsorbato. Como la adsorción en los microporos ocurre a presiones relativas bajas, la linealidad de la ecuación sólo se cumple a presiones relativas inferiores a 0,1 – 0,2.

▪ Modelo Barret, Joyner y Halenda (BJH)

Como se mencionó anteriormente, en estructuras porosas más complejas la geometría de los poros también influye en la forma de las isothermas y en algunas ocasiones en la aparición de un bucle de histéresis generalmente asociado con la condensación capilar. La condensación capilar es un proceso físico que se presenta en la adsorción en poros que tienen un tamaño entre 2 y 50 nm es la fase final del proceso de adsorción y permite determinar la distribución de tamaños de poros correspondiente a la mesoporosidad.

El método empleado por Barret, Joyner y Halenda (BJH) está basado en la ecuación de Kelvin, ecuación (1.37), que relaciona la presión en equilibrio del vapor (P) y la presión de saturación del vapor (P_o) con el radio de curvatura del menisco (r_K), la tensión superficial (γ) y el volumen molar (V_m). Para el N_2 a 77K, $\gamma = 8,94 \text{ mN.m}^{-1}$, $V_m = 34,71 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$. En el modelo se asume que V_m es independiente de la presión, es decir, se trata de un fluido incompresible.

$$\ln \frac{P}{P_o} = - \frac{2\gamma V_m}{r_K R T} \quad (1.37)$$

Este método asume una geometría cilíndrica para los poros y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase vapor se produce mediante adsorción física en las paredes y condensación capilar, por lo tanto, es adecuado en el análisis de la mesoporosidad en sólidos [148].

▪ Distribución del tamaño de poro

La aplicación de métodos microscópicos basados en simulaciones teóricas y moleculares, como la *Teoría de Funcionales de Densidad (DFT)* de fluidos no homogéneos que asume diferentes geometrías para los distintos tamaños de poro (micro y mesoporo), conduce a: (i) un análisis de tamaño de poro mucho más preciso y (ii) permitir el análisis de tamaño de poro en todo el rango de tamaño de micro/mesoporos, además de ayudar a clasificar cualitativamente los detalles de la adsorción y la condensación capilar en poros de diferentes geometrías.

Los métodos DFT modelan la isoterma real combinando una isoterma teórica o kernel que refleja la variedad de posibles morfologías características, calculada para un determinado tipo de poros en un sistema adsorbente-adsorbato dado. Este kernel puede utilizarse para estimar la distribución del tamaño de poro para un determinado sólido poroso, a partir de, las contribuciones volumétricas de los poros con diferentes tamaños cuya isoterma teórica haga un mejor ajuste a los datos experimentales [149].

En general, los métodos DFT comprenden la *Teoría de Funcionales de Densidad No Localizados (NLDFT- Non Local Density Functional Theory)* y la *Teoría de Funcionales de Densidad para Sólidos Enfriados (QSDFT- Quenched Solid Density Functional Theory)*.

En el modelo NLDFT se considera la superficie del adsorbente como una placa plana, la cual es molecularmente suave y/o homogénea, por lo que se utiliza una distribución de átomos sólidos, con estructura similar al grafito, pero no tienen en cuenta la heterogeneidad química y geométrica de las paredes de los poros como es el caso del carbón activado. Mientras que el modelo QSDFT se desarrolló para modelar la adsorción en materiales heterogéneos con superficie rugosa o heterogénea a nivel molecular que es típica de la mayoría de los materiales carbonosos; donde la interacción entre el adsorbente y el adsorbato se tiene en cuenta explícitamente y el sólido se trata como uno de los componentes del sistema [150,151]. La aplicación de cualquiera de los métodos dependerá del tipo de adsorbente. Además se han propuesto diferentes geometrías de poro como: tipo ranura, cilíndrico, esférico y formas híbridas de acuerdo con diversas clases de materiales, tales como carbones, sílices y zeolitas.

El cálculo de la distribución del tamaño de poro se basa en la solución de la ecuación de adsorción generalizada, también denominada ecuación integral de adsorción, que correlaciona el kernel de la isoterma de adsorción (o desorción) teórica con la isoterma experimental [152], como se indica en la siguiente ecuación:

$$N_{exp}\left(\frac{P}{P_o}\right) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} N_{DFT}\left(\frac{P}{P_o}, D\right) f(D) dD \quad (1.38)$$

La ecuación de adsorción generalizada refleja la suposición de que la isoterma total consiste en varias isotermas individuales de "poro único" multiplicadas por su distribución relativa, $f(D)$, en un rango de tamaños de poro mínimo y máximo en el kernel, D_{min} y D_{max} . Siendo $N_{DFT}(P/P_o, D)$ el conjunto de isotermas teóricas (kernel) en poros modelo para una serie de diámetros de poro que cubren todo el rango de micro y mesoporos accesibles en la adsorción [143].

Caracterización superficial

▪ Titulación de Boehm

El método desarrollado por Boehm [113,153] se basa en la neutralización selectiva por equilibrio con una serie de bases de resistencia creciente para determinar el tipo y la cantidad de grupos funcionales en la superficie de materiales carbonosos. La idea es neutralizar estos grupos dependiendo de su fuerza ácida, ya que se sabe que un grupo funcional con un pK_a dado solo puede neutralizarse mediante una base que tenga un valor más alto de pK_a . De acuerdo con Boehm, el $NaHCO_3$ ($pK_a = 6,37$) neutraliza los ácidos carboxílicos, el Na_2CO_3 ($pK_a = 10,25$) ácidos carboxílicos y lactonas, el $NaOH$ ($pK_a = 15,74$) neutraliza todos los ácidos de Brønsted, incluyendo ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles, mientras que el $NaOC_2H_5$ ($pK_a = 20,58$) reaccionará con todas las especies oxigenadas, incluso los ácidos extremadamente débiles (carbonilos). Se asume que los resultados de la neutralización con HCl representan la cantidad de grupos básicos superficiales [154]. El etóxido de sodio no se usa con frecuencia debido a la necesidad de realizar el experimento en medios no acuosos y en condiciones libres de oxígeno [114].

Hay que tener en cuenta que los grupos revelados por titulación de Boehm se limitan a aquellos grupos que tienen cierta acidez, tales como grupos carboxílicos, fenol y lactona, mientras que otros grupos que contienen oxígeno (tales como aldehídos, cetona, pirona, éter, éster) y nitrógeno, azufre y fósforo, no se reconocen por este método [109].

▪ Punto de carga cero (PCC)

La existencia de grupos químicos en la superficie de los carbones activados hace que las partículas en solución presenten una carga eléctrica que influye en el fenómeno de adsorción. La carga eléctrica se cuantifica con la determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{PCC}) que mide la carga superficial total (externa e interna) del adsorbente (como una característica de las superficies anfotéricas). Cuando el pH de la solución es menor que el pH_{PCC} la carga del sólido será positiva, mientras que si el pH de la solución es mayor que el pH_{PCC} la superficie estará cargada negativamente [155]. El método referenciado con

mayor frecuencia es la titulación de masas [156]. Este parámetro debe tenerse en cuenta en los procesos de adsorción desde fase acuosa debido a que el contacto de la superficie del carbón activado con la solución genera cargas superficiales como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales de la superficie.

▪ Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja se basa en la absorción de la radiación correspondiente a la zona del infrarrojo ($12800\text{-}10\text{ cm}^{-1}$) por las moléculas, de forma que provoca cambios en el estado vibracional de dichas moléculas.

Es una técnica habitual en la caracterización de la química superficial de carbones activados, a pesar de algunas dificultades que presenta su análisis, como son la preparación de la muestra, escasa transmisión y apariencia mal definida del espectro, relacionada con la superposición y/o traslape de las bandas de absorción individuales correspondientes a distintos grupos funcionales [157]. Sin embargo, el desarrollo de la reflectancia difusa con transformada de Fourier (DR-FTIR), permite mejorar en parte la resolución de los espectros y la detección de pequeñas cantidades de grupos funcionales. En este caso, la configuración de reflectancia difusa es una alternativa viable, dado que estudia la energía que refleja un material cuya rugosidad es menor a la longitud de energía incidente. La reflexión difusa es el resultado de la penetración de una parte del haz incidente en el interior del sólido, cuya luz dispersada es reflejada y dirigida al detector [158].

La región del infrarrojo medio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) permite observar las principales bandas de vibración de estiramientos de grupos de carbono unidos a oxígeno e hidrógeno, lo que permite obtener información sobre el tipo de grupos que se pueden encontrar en la superficie. Mediante el empleo de esta técnica es posible conocer los grupos funcionales presentes en la superficie de la muestra de carbón activado. Sin embargo esta técnica sólo puede aplicarse a carbones muy oxidados, de lo contrario la intensidad de las bandas de absorción es débil [159].

▪ Titulaciones potenciométricas

Proporcionan información cualitativa y cuantitativa sobre la cantidad y fuerza de sitios ácidos en la superficie de un sólido, siendo complementaria a la obtenida por otras técnicas, como la titulación de Boehm y la espectroscopia infrarroja. Se sabe que la titulación directa de la suspensión acuosa del material carbonoso no proporciona información sobre los puntos finales para la discriminación entre diversos grupos funcionales, sin embargo al tratar los datos de la titulación se observa una distribución continua de grupos superficiales, indicando que la caracterización de los sitios ácidos

puede describirse mediante la distribución de los valores de pK_a ($f(pK_a)$). Para tal fin los datos experimentales son transformados en una isoterma de enlace protónico, $Q(pH)$, correspondiente a la cantidad total de sitios protonados, mediante la siguiente ecuación integral [153]:

$$Q(pH) = \int_{-\infty}^{\infty} q(pH, pK_a) f(pK_a) dpK_a \quad (1.39)$$

Experimentalmente la isoterma de enlace protónico $Q(pH)$ está relacionada con la función de distribución de sitios ácidos $f(pK_a)$ en términos de sus valores de pK_a y $q(pH, pK_a)$ representa la fracción de sitios con cierto valor de pK_a que se encuentran protonados a cierto valor de pH, lo cual puede representarse por la ecuación de la isoterma de Langmuir [160] de la forma:

$$q = [1 + 10^{(pH - pK_a)}]^{-1} \quad (1.40)$$

El equilibrio de protones es obtenido partir de la siguiente ecuación de balance protónico [160]:

$$Q(pH) = \frac{1}{m} [V_o [H^+]_i - [OH^-]_i] + V_t C_t - (V_o + V_t) [H^+]_f + [OH^-]_f \quad (1.41)$$

Donde $Q(pH)$ es la cantidad de protones adsorbidos o liberados por el material carbonoso en función del pH, V_o es el volumen de la solución antes de la titulación, V_t es el volumen adicionado de titulante, m es la masa de material carbonoso, C_t es la concentración del titulante. Los subíndices i y f se refieren a las concentraciones inicial y de equilibrio de los iones H^+ y OH^- . Un valor negativo de Q indica la presencia de grupos ácidos superficiales mientras que un valor positivo de Q indica la presencia de grupos superficiales básicos.

El método da resultados precisos dentro de una ventana de pH, que se estima se encuentra entre pH 3 y 11. Fuera de este rango, se producen ligeras desviaciones dado que los grupos superficiales cuyos valores de pK_a están fuera de la ventana de pH experimental no reaccionan durante la titulación ácido-base, aunque pueden disociar (o unirse) protones de forma espontánea en el contacto del sólido con la solución acuosa. Hecho que no afecta la determinación de la función de distribución de acidez para grupos ácido-base de fuerza moderada ($3 < pK_a < 11$). Sin embargo, cuando están presentes grupos fuertemente ácidos ($pK_a < 3$) o básicos ($pK_a > 11$) pueden no ser detectados en la función [153].

1.5 Termodinámica del proceso de adsorción

La adsorción puede interpretarse como un proceso de transición de un componente, desde una fase en tres dimensiones a otra en dos dimensiones y por lo tanto, el desequilibrio de

fuerzas atractivas que existen en la superficie se reduce. Termodinámicamente el proceso de adsorción puede verse como un caso donde el adsorbato tiene una energía libre más baja en la superficie que en la solución y por tanto, la energía libre superficial (ΔG^o) de un sistema heterogéneo disminuye, soportando la espontaneidad del proceso, es decir, que durante el camino hacia el equilibrio el adsorbato es conducido a la superficie a un estado de energía más bajo, que concuerda con la segunda ley de la termodinámica. Igualmente esta transición, por pérdida en el número de grados de libertad de los componentes adsorbidos, va acompañada de la disminución en la entropía (ΔS^o) [108,161]. Así que haciendo uso de la ecuación fundamental de Gibbs-Helmholtz se llega a que la entalpía de adsorción (ΔH^o) debe ser siempre negativa.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (1.42)$$

Liu y col [94] propusieron que el cambio general de la energía libre de la reacción de adsorción debería formularse como la relación entre la fuerza impulsora (F) y la resistencia de la adsorción (R) de tal manera que en la ecuación (1.43) estará dado por el coeficiente $Q=(R/F)$. La fuerza impulsora está definida por la diferencia entre la cantidad adsorbida por la unidad de adsorbente y la cantidad teórica que podría ser adsorbida por la unidad de adsorbente, mientras que la resistencia a la adsorción está determinada por la cantidad adsorbida.

$$\Delta G = \Delta G^o + RT\ln Q \quad (1.43)$$

A medida que avanza la adsorción, la fuerza impulsora disminuye y la resistencia a la adsorción aumentará. Por lo que el cambio global de energía libre del proceso de adsorción aumenta con el aumento de la resistencia a la adsorción y disminuye con el aumento de la fuerza impulsora. Esta fuerza impulsora desaparece cuando la reacción de adsorción se acerca gradualmente a su estado de equilibrio ($\Delta G = 0$). Por lo tanto,

$$\Delta G^o = -RT\ln K_e \quad (1.44)$$

Donde R es la constante universal de los gases ($J.mol^{-1}K^{-1}$), T la temperatura (K) y K_e es la constante de equilibrio, donde se puede asumir que es igual a K_{L-S} , la constante de Langmuir o Sips teniendo en cuenta el mejor ajuste al modelo seleccionado [162].

Sin embargo, para poder hacer esta asunción, la constante de equilibrio ($L.mg^{-1}$) debe volverse adimensional para la estimación del cambio de energía de Gibbs (ΔG^o), por lo que fue contemplada la propuesta de Liu [163] y Ghosal [164] que se muestra en la ecuación (1.45).

$$K_e = 1000 * K_{L-S} \frac{M_A}{\gamma_e} \quad (1.45)$$

Donde M_A es el peso molecular del soluto ($g.mol^{-1}$) y γ_e es el coeficiente de actividad del soluto. De acuerdo con la ley de limitación de Debye-Hückel ecuación (1.46), γ_e es una

función de la fuerza iónica (I_e) del soluto en el equilibrio de adsorción y la carga del soluto (z).

$$\log \gamma_e = -A_z^2 I_e^{\frac{1}{2}} \quad (1.46)$$

Por lo tanto, para adsorbatos neutros en soluciones no iónicas o adsorbatos con cargas débiles en soluciones diluidas, el coeficiente de actividad es unitario y su posible K_{L-S} se considera como K_e para la determinación del cambio de energía de Gibbs.

Como se mencionó al principio la segunda ley de la termodinámica indica que la espontaneidad de un proceso se conoce por el cambio de entropía. La ecuación (1.47) muestra que en condiciones de equilibrio la transferencia de calor ocurre reversiblemente y por lo tanto, a temperatura constante ($\Delta S_{alrd} = -\Delta S_{sist}$) el cambio en la entropía puede ser expresado en términos de calor y temperatura [165].

$$\Delta S_{alrd} = -\frac{Q_{rev}}{T} \quad (1.47)$$

En el estudio cuantitativo de la energía de adsorción, usualmente se utiliza uno de los dos siguientes métodos: el isostérico o la calorimetría de inmersión.

1.5.1 Calorimetría de inmersión

La calorimetría de inmersión es una técnica de carácter termodinámico que permite evaluar los efectos térmicos involucrados en el proceso de adsorción, proporcionando una medida directa de la energía de las interacciones sólido-líquido expresada como entalpía de inmersión. Los efectos térmicos son debidos a la generación de una cantidad de energía que se transfiere en forma de calor, dada por la interacción física cuando se ponen en contacto un sólido poroso y un solvente o una solución, entre los que no hay reacción química [166,167]. Los calores de inmersión de un sólido son diferentes, dependiendo del líquido en el cual fue inmerso, lo que permite evaluar las interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido de inmersión [167–169]. mediante el planteamiento de relaciones entre entalpías de inmersión y los grupos funcionales previamente determinados por otros métodos.

La entalpía de inmersión (ΔH_{imm}) se define como el cambio de energía, a temperatura constante que se da cuando una superficie sólida está completamente sumergida en un líquido en el que no es soluble ni reactivo [170]. La entalpía de inmersión dependerá de los siguientes parámetros [167].

- La extensión de la superficie sólida: Para un sistema sólido-líquido dado, la entalpía de inmersión se incrementa con el área superficial disponible.

- La naturaleza química del líquido de inmersión y de la superficie del sólido: Las interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido incrementan la entalpía de inmersión.
- La textura porosa del sólido. Cuando el líquido tiene un tamaño molecular muy cercano a las dimensiones de los poros, la interacción forzada puede aumentar la entalpía de inmersión; además, moléculas más grandes que algunos poros no podrán acceder determinadas superficies.

Debido a que la entalpía de inmersión incrementa con la polaridad de las funciones químicas sobre la superficie del sólido, es posible evaluar la influencia de los tratamientos de modificación (oxidación, activación) sobre la química superficial, la polaridad y el carácter hidrofóbico de un sólido. Por ejemplo, la calorimetría de inmersión en agua permite evaluar la polaridad de la superficie de un sólido, bajo el supuesto que las moléculas de agua interactúan principalmente con los grupos superficiales oxigenados localizados en los sitios polares en los bordes de las capas grafénicas [171], incluso se ha encontrado que la entalpía aumenta linealmente con la concentración de los sitios ácidos presentes en la superficie del sólido [172,173].

Dubinin, demostró que para un sólido microporoso la entalpía de inmersión en un líquido [166] está dada por la ecuación (1.42), siendo q^{net} el calor de adsorción.

$$-\Delta H_i(T) = \int_0^1 q^{net}(T, \theta) d\theta \quad (1.48)$$

Stoeckli y col. [166] estudiaron los calores de inmersión de carbones de diferente grado de polaridad y establecieron una ecuación que permite calcular la entalpía de inmersión de un sólido microporoso en líquidos orgánicos.

$$-\Delta H_i = \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2V_m} \quad (1.49)$$

Siendo β el coeficiente de afinidad del adsorbato, V_m el volumen molar, α el coeficiente de expansión térmica del adsorbato, E_0 la energía característica del sólido y W_0 el volumen total de microporos.

La entalpía experimental (ΔH_{iexp}) de los carbones activados presenta la contribución debida a los microporos y a la humectación de la superficie externa (S_{ext}), la cual se expresa de la siguiente forma:

$$\Delta H_{iexp} (J \cdot g^{-1}) = \Delta H_i + h_i S_{ext} \quad (1.50)$$

Donde h_i es la entalpía de inmersión específica ($J \cdot m^{-2}$) de una superficie abierta no porosa (sólido de referencia) en diferentes líquidos.

2. Métodos experimentales

En este capítulo se relacionan los materiales, equipos, técnicas y procedimientos utilizados para el desarrollo de la Tesis. El precursor seleccionado fue sometido a tratamientos de modificación con sales metálicas con el objeto de obtener diferentes características superficiales y evidenciar su efecto sobre la adsorción de parabenos.

2.1 Preparación de los carbones activados

El cuesco de palma africana (*Elaeis guineensis*) fue seleccionada como precursor de los carbones activados investigados en el presente trabajo. Inicialmente el material fue lavado para eliminar impurezas y materia orgánica soluble adherida a la muestra y posteriormente fue secado a 333 K por 2 horas. Antes de su uso, el material fue triturado en un molino de cuchillas y tamizado hasta un tamaño de partícula promedio de 2-4 mm.

El cuesco de palma africana en el tamaño seleccionado fue impregnado con soluciones de CaCl_2 y MgCl_2 (Sigma-Aldrich $\geq 98.0\%$) a concentraciones de 1 y 2 % (p/v), en una proporción de 2 mL de solución por cada gramo de precursor (50 g/100 mL solución), en un baño termostato a 358 K por 48 h. Las muestras impregnadas fueron soportadas en una celda de cuarzo y sometidas a un proceso térmico en un horno tubular horizontal Carbolite® con atmosfera de CO_2 ($110 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a una velocidad de calentamiento de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ hasta 973 K y 1173 K, a las que fueron mantenidas durante 6 h. A continuación, la temperatura se redujo a 673 K durante 2 horas en atmosfera de N_2 para retirar el exceso de CO_2 de los materiales

Los carbones activados se lavaron primero con HCl al 5% a 323 K y luego con agua destilada a la misma temperatura para eliminar las sales remanentes hasta que el pH del enjuague fue constante. Finalmente, se secaron en un horno durante 24 h a 363 K y se almacenaron en recipientes herméticamente cerrados para su posterior uso. Se realizó el mismo proceso sin el paso de impregnación carbonizando a 1173 K, obteniéndose el carbón activado de referencia (GCP). Las condiciones de preparación fueron seleccionadas de acuerdo con trabajos previos realizados en el grupo de investigación [36,37].

Una vez realizado el lavado exhaustivo mencionado anteriormente se hizo la verificación del contenido de trazas metálicas presente en las estructuras carbonosas tomando

muestras seleccionadas en cada serie. Para esto se pesaron 0,05 g del carbón activado a un tamaño de partícula (malla 400) y se le adicionaron 5 mL de HCl concentrado. Se dejó en calentamiento por aproximadamente una hora a una temperatura de 383 K y se agregaron 2 mL de H₂SO₄ concentrado, calentando nuevamente. La solución se filtró directamente en un balón, recogiendo los lavados y aforando a 100 mL con agua bidestilada.

Previamente se realizó la curva de calibración utilizando diferentes concentraciones de soluciones de Ca (1, 2, 3 y 4 mg.L⁻¹) y Mg (0,05; 0,1; 0,3 y 0,4 mg.L⁻¹), preparadas a partir de carbonato de calcio (CaCO₃) y sulfato de magnesio (MgSO₄).

Los contenidos de calcio y magnesio se analizaron por absorción atómica de llama (aire-acetileno) en un equipo Analyst 300–Perking Elmer utilizando la lámpara a la longitud de onda correspondiente que se presenta en la Tabla 2-1, donde LD y LC son el límite de detección y el límite de cuantificación, respectivamente.

Tabla 2-1: Parámetros para la verificación del contenido de calcio y magnesio en los carbones activados.

Parámetro	Ca	Mg
λ (nm)	423	285
Sensibilidad del método (mg.L ⁻¹)	0,0042	0,0035
LD (mg.L ⁻¹)	0,070	0,0090
LC (mg.L ⁻¹)	0,16	0,050

En la Figura 2-1 se presentan los sólidos empleados para el desarrollo de la tesis.

Figura 2-1: Sólidos empleados en el estudio (a) Precursor cuesco de palma africana, (b) carbón activado granular.



(a)



(b)

La nomenclatura utilizada para identificar los carbones activados se basa en la siguiente convención; G (hace referencia a carbón activado granular), C o M (hace referencia al

agente activante empleado, calcio o magnesio, respectivamente), 1 o 2 (representa la concentración del agente activante) y finalmente 973 o 1173 (corresponde a la temperatura de activación).

2.2 Caracterización textural de los carbones activados

2.2.1 Adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K

Para realizar los análisis las muestras fueron previamente desgasificadas al vacío a 523 K durante 24 h. Las isotermas de adsorción de N₂ se obtuvieron a 77 K en un equipo automático Autosorb 3B Quantachrome (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, EE. UU.). El área superficial aparente (S_{BET}) se evaluó mediante la aplicación del modelo BET, el volumen de microporos (V_o) y la microporosidad estrecha (V_n) se calcularon utilizando las ecuaciones de Dubinin-Radushkevich (DR) y Dubinin -Astakhov (DA) a partir de las isotermas de adsorción de N₂ líquido a 77 K ($p = 0,808 \text{ g.cm}^{-3}$; $M = 28,01 \text{ g.mol}^{-1}$; $A_m = 0,162 \text{ nm}^2$) y CO₂ líquido a 273 K ($p = 1,023 \text{ g.cm}^{-3}$; $M = 44,01 \text{ g.mol}^{-1}$; $A_m = 0,184 \text{ nm}^2$), respectivamente. El volumen de mesoporos (V_{meso}) se calculó utilizando el modelo de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) para valores de $P/P_o \geq 0,35$. El volumen total (V_T) y la distribución del tamaño de poro se calcularon a partir de la Teoría de Funcionales de Densidad (DFT) utilizando el software ASiQWin (Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, EE. UU., Versión 3.01). Se seleccionaron los mejores carbones activados de acuerdo con el rendimiento y área superficial BET, para continuar los ensayos con los parabenos.

2.3 Caracterización de grupos funcionales

2.3.1 Titulaciones Boehm

En una balanza analítica (precisión 0,001 g), se pesaron alrededor de 0,5 g de cada carbón activado en recipientes herméticos de plástico. Se adicionaron 25 mL de una de las soluciones de NaHCO₃, Na₂CO₃ o NaOH (Merck Millipore, Bedford, MA, USA) 0,05 M. Las mezclas se mantuvieron a temperatura ambiente ($291 \pm 1 \text{ K}$) durante 5 días. Transcurrido el tiempo las muestras se filtraron y se tituló una alícuota de cada solución con HCl 0,05 M empleando un titulador automático (TitroLine Alpha-Plus, Schott Instruments GmbH, Mainz, Germany) para cuantificar los grupos ácidos. Para la cuantificación de los grupos básicos se llevó a cabo el procedimiento anterior utilizando una solución de HCl 0,05 M y titulando con NaOH 0,05 M. Las soluciones de HCl y NaOH se estandarizaron con ácido bórico y biftalato de potasio, respectivamente. También se hicieron los blancos de todas las soluciones con el fin de evidenciar posibles interferencias. Los experimentos de titulación se realizaron por triplicado y se presentaron los valores medios.

2.3.2 Punto de carga cero

La determinación del pH en el punto de carga cero (pH_{PCC}), se realizó siguiendo el método de titulación de masa propuesto por Noh y Schwarz [156]. Para esta, se pesaron entre $0,010$ y $0,600 \pm 0,001$ g de cada carbón activado y se les adicionaron 10 mL de una solución de NaCl 0,1 M. Las mezclas se almacenaron durante 48 h a 291 ± 1 K con agitación constante. Posteriormente, el pH de cada suspensión fue medido en un titulador automático TitroLine Alpha-Plus y se determinó el punto de carga cero como el pH al que tiende la curva de pH dependiendo de la masa de carbón activado suspendido.

2.3.3 Titulaciones potenciométricas

Las titulaciones potenciométricas se llevaron a cabo en un titulador automático TitroLine Alpha-Plus. Las suspensiones se prepararon pesando $0,100 \pm 0,001$ g del sólido en recipientes plásticos de cierre hermético a los cuales se les adicionaron 40 mL de una solución de NaNO_3 0,01 M y se mantuvieron con agitación constante a 291 ± 1 K por 48 h. Como agentes titulantes se emplean soluciones estándar de NaOH y HCl 0,1 M. Las titulaciones se llevaron a cabo en un intervalo de pH entre 3 y 11 [160], ajustando a los valores correspondientes con el ácido o la base antes de iniciar la titulación y registrando el volumen empleado del respectivo reactivo.

El tratamiento de los datos obtenidos se realizó convirtiendo la curva de titulación de cada carbón activado en una isoterma de enlace protónico, usando la ecuación (1.35). Posteriormente, la isoterma obtenida fue suavizada por filtrado con transformada de Fourier para minimizar los errores experimentales, usando el programa Origin® 6.0 de Microcal™ Software Inc. La isoterma suavizada se descompone con el mismo programa para obtener la función de distribución de pK_a [158,160,174].

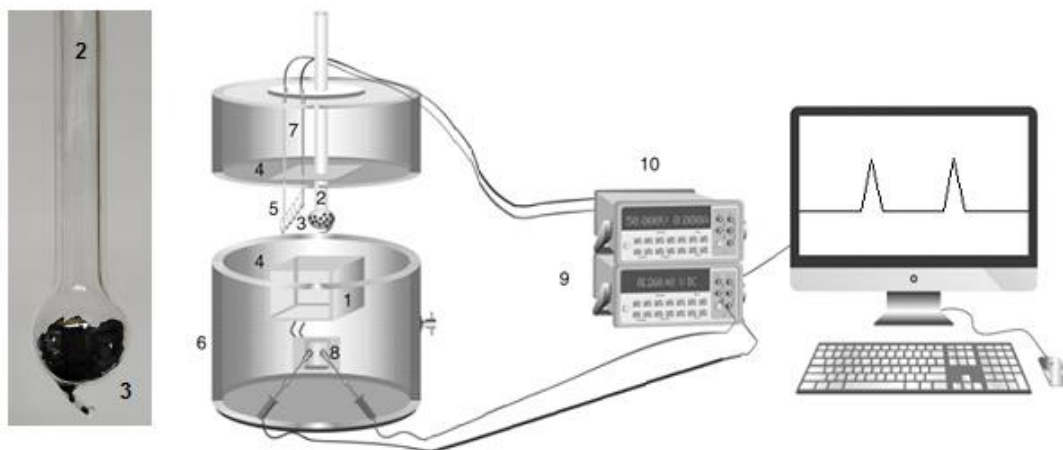
2.3.4 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

Previo al registro de los espectros los carbones se mantuvieron en la mufla a 100°C en atmósfera inerte durante 24 horas. Los espectros se tomaron utilizando un equipo Thermo-Nicolet 6700 FT-IR en el modo de transmisión con una resolución de 2 cm^{-1} dentro del intervalo de número de onda correspondiente a 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , a una velocidad de barrido de $0,2\text{ cm.s}^{-1}$ utilizando una celda de reflectancia difusa [158]. Las muestras se prepararon dispersando 0,100 g del carbón activado finamente pulverizados en una matriz de KBr ultra seco (1:100) hasta la homogeneización de la mezcla en un mortero de ágata. Posteriormente la mezcla se comprime en una prensa de troquel mecánica para formar una tableta translúcida a través de la cual incide el rayo de luz del espectrómetro [36]. Para el registro y tratamiento de los espectros el equipo utiliza un software denominado Nicolet iS10 Spectrometer.

2.4 Calorimetría de inmersión

Las entalpías de inmersión llevaron a cabo a 291 ± 1 K en un microcalorímetro de conducción de calor tipo Calvet de construcción local [175], que utiliza como sensor térmico termopilas de materiales semiconductores que se acoplan a un bloque de aluminio que soporta una celda de acero inoxidable de 15 mL de capacidad. En la Figura 2-2, se muestra el esquema del equipo utilizado.

Figura 2-2: Esquema del microcalorímetro de conducción: 1. termopilas, 2. Ampolleta de vidrio, 3. Carbón activado, 4. Disipador de calor, 5. Resistencia, 6. Chaqueta de aislamiento, 7. Salida de la resistencia a la fuente de poder, 8. Salida del sistema de sensores al multímetro de interfase, 9. Multímetro, 10. Fuente de poder.



Tomado y modificado de Vargas y col. [176]

Se determinaron las entalpías de inmersión de los carbones activados en agua, benceno y las soluciones acuosas de los parabenos entre 20 y 200 mg.L⁻¹. Las determinaciones se repitieron entre 3 y 4 veces para cada líquido de inmersión, se calcularon las desviaciones estándar y los resultados se muestran como valores medios.

Para determinar las entalpías de inmersión, se pesaron $0,10 \pm 0,001$ g del carbón activado en una ampolleta de vidrio de punta frágil, la cual se introdujo en la celda calorimétrica de acero inoxidable que contiene 10 mL del líquido de inmersión seleccionado. Posteriormente la celda se ensambla dentro del depósito principal de calor del calorímetro, el sistema se cierra y se registra el potencial eléctrico durante aproximadamente 1 hora, o el tiempo necesario para la estabilización del calorímetro hasta obtener una línea base, alrededor de ± 3 μ V. Una vez se alcanza el equilibrio térmico se realiza la ruptura de la punta frágil presionando lenta y suavemente la ampolleta hacia abajo (esta ruptura produce un efecto de aproximadamente 5 μ V, por lo que no es significativo en el cálculo posterior) [158] y se continúa registrando el potencial eléctrico hasta alcanzar de nuevo la línea base. Finalmente, se realiza una calibración eléctrica aplicando un voltaje (V) y una corriente (I)

conocidos durante un tiempo determinado (t) a una resistencia de calentamiento contenida en la celda de inmersión. Esta calibración permite calcular el trabajo eléctrico (W_{elect}) [36,158,177]

$$W_{elect}(J) = \Delta V(V) * I(A) * t(s) \quad (1.45)$$

A partir del trabajo eléctrico se calcula la constante del calorímetro (K_{cal}), donde se relaciona con el área bajo el pico producido durante la calibración eléctrica:

$$K_{cal} = \frac{W_{elect}}{A_{cal}} \quad (1.46)$$

La constante de calorímetro se encuentra entre 215,3-240,7 W.V⁻¹, para un trabajo eléctrico disipado de aproximadamente 5,0-6,0 J, con una sensibilidad de 5,0 x 10⁻³ V.W⁻¹ y una desviación inferior al 2% [158].

Durante la calorimetría, la energía térmica transferida está asociada con el área bajo la curva calorimétrica obtenida de la inmersión de la muestra (A_{imm}) y la constante de calibración del calorímetro:

$$E_{imm} = K_{cal} * A_{imm} \quad (1.47)$$

Por lo que la energía térmica puede obtenerse a partir de la relación entre el área del pico de inmersión y la correspondiente al pico de la calibración eléctrica:

$$E_{imm} = W_{elect} * \frac{A_{imm}}{A_{cal}} \quad (1.48)$$

Finalmente, la entalpía de inmersión (ΔH_{imm}) se obtiene a partir de la energía o calor de inmersión por unidad de masa de carbón activado.

$$-\Delta H_{imm} = \frac{E_{imm}(J)}{m_{AC}(g)} \quad (1.49)$$

2.5 Ensayos de adsorción en solución acuosa

Los reactivos empleados en el estudio (metil, etil, propil y butilparabeno) marca Alfa Aesar (Tewksbury, MA, EE. UU.) grado analítico (> 99%) se usaron sin más purificación o tratamiento para la preparación de las soluciones patrón de los parabenos a una concentración de 200,0 mg.L⁻¹ en agua destilada (Sistema Milli-Q Millipore, denominada Milli-Q). Se utilizó una balanza analítica Ohaus Pioneer PA 114 (Ohaus Corporation, Parsippany, NJ, EE. UU) con una precisión de 0,001 g.

A partir de la solución patrón se prepararon las soluciones de trabajo de 20,0; 50,0; 100,0 y 150,0 mg.L⁻¹, haciendo las respectivas diluciones con agua destilada. Estas soluciones

junto con la solución de 200,0 mg.L⁻¹ fueron almacenadas en frascos de vidrio color ámbar a 291 K hasta su uso en los sistemas de adsorción y las calorimetrías. La determinación de las concentraciones se llevó a cabo por espectrofotometría UV-VIS en un equipo GENESYS 10uv (Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA), equipado con lámpara de tungsteno, con resolución de 0,001 Å.

Se realizó el barrido espectral entre 190 y 300 nm, con las soluciones de los parabenos de 100 mg.L⁻¹, en las que se estableció que la longitud de onda máxima fue 254 nm para todos los parabenos. Estos resultados también fueron respaldados con las referencias bibliográficas [66,72]. Una vez calculada la longitud de máxima absorción se construyeron las respectivas curvas de Ringbom graficando la absortancia (1-T) en función del Log C para obtener los intervalos lineales de las curvas de calibración. Las curvas de calibración fueron realizadas por triplicado obteniendo coeficientes de regresión lineal mayores a 0,99 y la sensibilidad del método de cuantificación se encontró entre 0,072-0,089 mg.L⁻¹.

2.5.1 Estudio cinético

Para realizar el estudio cinético de adsorción, se seleccionaron los carbones activados de la serie obtenida a 1173 K con las soluciones de todos los parabenos a una concentración de 200 mg.L⁻¹. Los ensayos se realizaron pesando $0,1 \pm 0,001$ g de carbón activado, en recipientes plásticos de cierre hermético a los cuales se les adicionaron 250 mL de la solución acuosa del analito que se deseaba adsorber. Las suspensiones se dejaron en agitación (100 rpm) utilizando un agitador mecánico orbital (Modelo AX685/2) a 291 ± 1 K. Se tomaron alícuotas (0,5 mL) a diferentes tiempos cuya concentración fue determinada por espectroscopia UV-Vis, hasta que se alcanzó el equilibrio. Por cada carbón activado se hizo un blanco como control, el cual fue sometido al mismo procedimiento que las muestras. De los resultados obtenidos se evidenció que el tiempo de equilibrio se encuentra entre 10 y 12 días para todos los solutos; por lo tanto, se estableció un tiempo de 12 días para los estudios de adsorción en solución acuosa.

2.5.2 Estudio del equilibrio de adsorción

Cada punto de la isoterma de adsorción se realizó pesando $0,020 \pm 0,001$ g de carbón activado en recipientes plásticos de cierre hermético, a los cuales se les adicionaron 50 mL de la respectiva solución de parabeno a las concentraciones indicadas anteriormente. Las suspensiones se dejaron en agitación (100 rpm) a 291 ± 1 K durante 12 días. Transcurrido el tiempo la mezcla fue filtrada (papel de filtro Whatman N° 42) y la solución remanente se midió por espectroscopia UV-Vis. De igual forma se hizo un blanco con los carbones activados

La cantidad adsorbida para la construcción de las isotermas de adsorción se obtuvo de a partir de la ecuación (1.3) y los datos experimentales se evaluaron aplicando los modelos presentados en la sección 1.3.3 del Capítulo 1.

3. Características fisicoquímicas de los carbones activados

Como se presentó en la sección 1.4.2 las sales de calcio y magnesio activan la reacción de gasificación, por lo tanto se determinó la cantidad de masa perdida del precursor para cada condición de activación. Los rendimientos obtenidos en la preparación de los carbones activados se encuentran entre 12,0-47,2 %, los cuales son comparables con otras investigaciones empleando el mismo precursor y condiciones similares de preparación [36,37]. En la Tabla 3-1, se observa que los rendimientos están relacionados con el tipo de agente activante, así como la temperatura de activación empleada. Las muestras preparadas utilizando como agente activante $MgCl_2$, presentan un mayor rendimiento respecto al $CaCl_2$, que a la vez disminuye con el aumento en la concentración y el aumento en la temperatura.

Estos comportamientos pueden posiblemente atribuirse a que durante la impregnación el agente logra distribuirse uniformemente en el precursor al estar en una menor concentración, haciendo que la dispersión sea homogénea al interior de las partículas, produciendo una mínima pérdida de peso durante la carbonización y activación. Sin embargo, a mayores concentraciones, la hidrólisis y el hinchamiento de las partículas se intensifican, por lo que el agente no se distribuye uniformemente en el interior de las partículas, además la acción catalítica del agente incrementa con la concentración lo que genera una mayor remoción de material de la matriz carbonosa.

Tabla 3-1: Rendimientos de los carbones activados.

Muestra	Rendimiento (%)	Contenido de metal (%)	Muestra	Rendimiento (%)	Contenido de metal (%)
GC1-973	36,1	0,65	GC1-1173	20,5	0,52
GC2-973	34,3	1,03	GC2-1173	12,0	0,97
GM1-973	47,2	1,32	GM1-1173	32,3	1,24
GM2-973	36,0	1,81	GM2-1173	27,1	1,45

Por otro lado, el aumento de la temperatura de activación reduce progresivamente el rendimiento del carbón activado. Esto debido a que a altas temperaturas la celulosa del material precursor se convierte en una estructura gráfica debido a la descomposición de la hemicelulosa y la estructura de la lignina. Del mismo modo, las materias volátiles de alto peso molecular, como los compuestos fenólicos que contienen alquitrán se liberan

continuamente, lo que genera la disminución del rendimiento [130]. En cuanto al contenido de Ca y Mg residual en estas muestras se encuentra entre 0,52-1,81% y aumenta con la concentración del activante

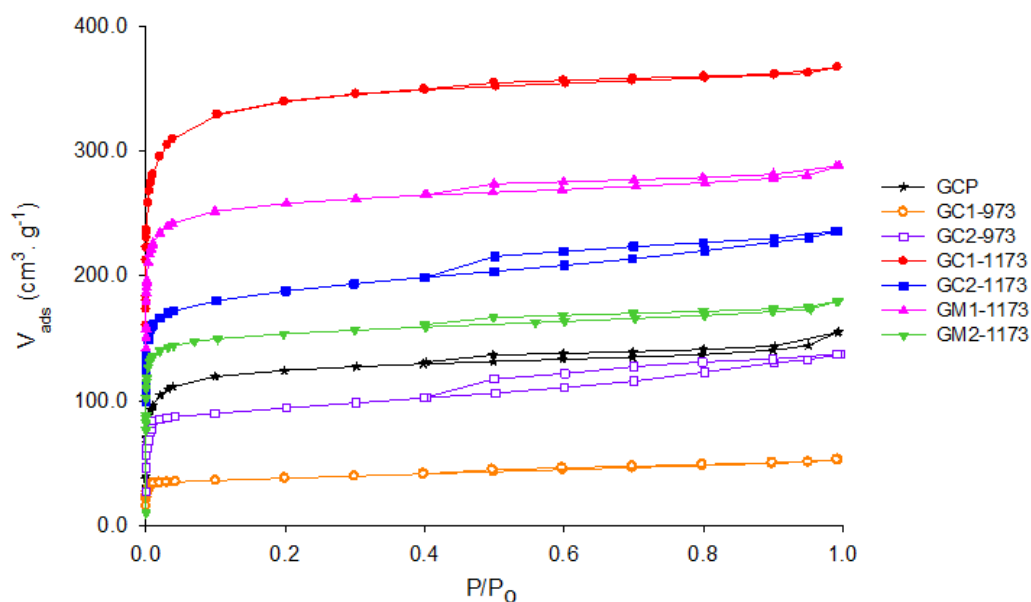
3.1 Fisisorción de gases

Previo al uso de los carbones activados preparados, es necesario conocer sus características texturales y químicas puesto que éstas van a determinar el comportamiento de estos en los procesos de adsorción. La caracterización textural de los carbones activados se realizó a partir de los datos obtenidos de la fisisorción de N_2 a 77 K y de CO_2 a 273 K, los cuales se presentan a continuación.

3.1.1 Caracterización textural

En la Figura 3-1 se presentan las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para los carbones activados de la serie 1173 y 973. Con respecto a la serie 973 sólo se muestran las isothermas de los carbones impregnados con las soluciones de calcio (GC1-973 y GC2-973) y se omitieron las obtenidas con las soluciones de magnesio (GM1-973 y GM2-973), esto debido a que estas muestras presentaron una muy baja adsorción de nitrógeno y las isothermas no se identificaban de forma clara con alguno de los tipos de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, lo cual sugiere que se presentó el colapso o destrucción de la estructura porosa durante el proceso de obtención bajo las condiciones usadas [178].

Figura 3-1: Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K de los carbones activados.



El conjunto de los sólidos presentados exhibe esencialmente isothermas de adsorción tipo I, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [143], característica de sólidos microporosos, debido a que el bucle de histéresis formado en la desorción es pequeño, lo que indica baja condensación capilar y por lo tanto baja cantidad de mesoporos. Por otro lado, las muestras GC2-973 y GC2-1173 manifiestan un comportamiento compuesto por las isothermas tipo I y II, mostrando una adsorción más pronunciada a bajas presiones relativas ($P/P_0 < 0,1$) correspondiente al llenado de los microporos, mientras que a mayores presiones ($P/P_0 > 0,2$) se presenta un aumento en la pendiente correspondiente a la condensación capilar, acompañada de un bucle de histéresis tipo H4 que se caracterizan por no presentar una pendiente pronunciada en la rama de adsorción a presiones altas, lo cual genera un bucle pequeño y ramas de adsorción- desorción casi horizontales. Este tipo de ciclo de histéresis se puede asociar a sólidos cuya distribución de tamaño de poro se encuentra principalmente en el rango de los microporos [179], aunque también es característico de carbones micro-mesoporosos [143]. Dado que GC2-1173 posee una isoterma con un mayor gradiente y un incremento más marcado en la cantidad adsorbida sugiere que este carbón posee una porosidad más desarrollada que GC2-973.

Es de notar que los carbones de la serie 1173 exhiben una mayor adsorción de nitrógeno, en comparación con el carbón de referencia GCP. En cambio los carbones activados de la serie 973 presentan una menor adsorción de nitrógeno con respecto a la serie 1173, lo que indica un menor desarrollo de microporosidad, debido a que el volumen de microporos determina el área accesible a las moléculas de nitrógeno. Estos resultados se atribuyen a la fuerte dependencia de la reacción C-CO₂ con la temperatura, tal y como lo manifiestan Guo y col [180] en la caracterización de un carbón activado preparado a partir de cuesco de palma por activación con CO₂.

Con respecto a la región de bajas presiones relativas ($P/P_0 < 0,1$), que corresponde al llenado de los microporos, se evidencian algunas diferencias en el codo, lo que indica cambios en el desarrollo de la microporosidad, relacionados con las condiciones de activación. La muestra GC1-1173, presenta un codo relativamente más ancho, lo que sugiere la presencia de una distribución de tamaño de poro amplia, que involucra microporos estrechos y anchos [181], mientras que GM2-1173 presentan un codo más cerrado característico de materiales con porosidad estrecha.

En cuanto al efecto de la concentración del activante se observan dos comportamientos. Por un lado en la serie 973, el incremento en la concentración de calcio genera un aumento en la capacidad de adsorción de nitrógeno, mientras que en la serie 1173 el aumento en la concentración, independiente de la sal produce una disminución en la capacidad de adsorción de nitrógeno de los sólidos y en sus características texturales que se discutirán más adelante.

Los parámetros texturales fueron determinados y analizados en diferentes rangos de presión a partir de los datos experimentales de las isothermas de nitrógeno. El área superficial aparente (S_{BET}), se determinó a partir del modelo BET empleando el método

propuesto por Rouquerol y col. [111]. El volumen de microporo (V_o) se determinó a partir de los modelos de Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Astakhov ($P/P_o < 0,1$), el volumen de mesoporo (V_{meso}) a partir del modelo BJH ($P/P_o > 0,35$). El análisis de la porosidad total (V_T) se realizó aplicando los modelos de funcionales de densidad (DFT) ($10^{-7}-1$), considerando diferentes geometrías de poros, así como los efectos de la rugosidad superficial y heterogeneidad (NLDFIT y QSDFT) utilizando el software ASQWin. La microporosidad estrecha (V_n) se derivó de las isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K. Los resultados de los parámetros se presentan en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2: Parámetros texturales de los carbones activados a partir de las isothermas de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K.

a) Carbones activados a 973 K

Parámetro		GC1-973	GC2-973	GM1-973	GM2-973
BET	$S_{BET} (m^2.g^{-1})$	156	392	2	4
	C	1963	1340	132	41
DR	$V_{o N_2} (cm^3.g^{-1})$	0,056	0,14	0,001	0,001
	$V_{n CO_2} (cm^3.g^{-1})$	0,071	0,071	0,050	0,049
DA	$V_o (cm^3.g^{-1})$	0,058	0,15	0,001	0,002
	n	1,0	1,0	1,6	1,5
BJH	$V_{meso} (cm^3.g^{-1})$	0,021	0,067	0,004	0,003
QSDFT	$V_T (cm^3.g^{-1})$	0,075	0,20	0,005	0,006
	Tipo de poro	rendija/cilindro	rendija/cilindro	rendija	rendija/cilindro
	Error de ajuste (%)	0,46	0,58	0,91	2,03
V_o/V_T		0,78	0,77	-	-

b) Carbones activados a 1173 K

Parámetro		GCP	GC1-1173	GC2-1173	GM1-1173	GM2-1173
BET	$S_{BET} (m^2.g^{-1})$	561	1370	791	1087	608
	C	1149	1185	2126	1950	2507
DR	$V_{o N_2} (cm^3.g^{-1})$	0,21	0,54	0,30	0,41	0,24
	$V_{n CO_2} (cm^3.g^{-1})$	0,31	0,37	0,34	0,34	0,54
DA	$V_o (cm^3.g^{-1})$	0,22	0,55	0,32	0,41	0,23
	n	2,1	1,5	1,0	1,8	3,4
BJH	$V_{meso} (cm^3.g^{-1})$	0,032	0,040	0,077	0,045	0,044
QSDFT	$V_T (cm^3.g^{-1})$	0,26	0,52	0,34	0,40	0,25
	Tipo de poro	rendija/cilindro	rendija/cilindro	rendija/cilindro	rendija/cilindro	rendija
	Error de ajuste (%)	0,14	0,029	0,053	0,018	0,12
V_o/V_T		0,81	1,04	0,90	1,02	0,96

Los resultados obtenidos de los carbones GM1-973 y GM2-973, cuyos parámetros texturales son muy bajos, respaldan lo evidenciado en las isothermas que sugería el colapso o destrucción de la estructura porosa, aunque también se puede asociar con las condiciones de concentración y/o temperatura que no favorecieron la formación de la

estructura porosa en estos materiales [37], por lo que estas muestras no fueron consideradas en la discusión.

Los resultados muestran áreas BET de 156 y 392 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ con volúmenes de microporos de 0,056 y 0,14 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, para las muestras activadas a 973 K y áreas entre 608-1370 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ con volúmenes de microporos entre 0,24-0,54 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, para las muestras activadas a 1173 K, con valores de la constante C positivos, lo que indica que las áreas se determinaron utilizando el rango de validez apropiado para la ecuación BET. La proporción de microporosidad se expresó como V_o/V_T , que varió entre 0,77-1,04, lo que significa el desarrollo de carbones esencialmente microporosos, cuya proporción de mesoporosidad se encuentra entre el 8% y 34 % de la porosidad total, siendo mayor para la serie 973. Estos resultados son comparables a los reportados para carbones activados obtenidos de residuos lignocelulósicos, en los cuales se obtienen áreas entre 20-2844 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ y volúmenes de poro entre 0,02-1,5 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ [101,140,182].

De estos resultados se puede observar que el aumento de la temperatura de activación conlleva a un aumento tanto del área superficial BET como de la microporosidad y por ende de los parámetros texturales. Esto se debe al aumento de la reacción de gasificación ($\text{C} - \text{CO}_2$ y $\text{C} - \text{H}_2\text{O}$), lo que resulta en un aumento de la "combustión" del carbón. Al mismo tiempo, los volátiles de las muestras continúan evolucionando con el aumento de la temperatura de activación. Este proceso de desvolatilización desarrolla aún más la estructura de poros rudimentarios en el carbón, mientras que la reacción de gasificación mejora los poros existentes y crea nuevas porosidades [183].

Por otro lado, la microporosidad estrecha obtenida de la isoterma de adsorción de CO_2 a 273 K aplicando la ecuación Dubinin-Radushkevich, correspondiente al tamaño de poro por debajo de 0,7 nm [184], se encuentra entre 0,071-0,54 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Como se puede ver en las muestras GC1-973 y GM2-1173 este valor es mayor que el volumen total de microporos (V_o) determinado de la adsorción de N_2 , que mide todos los poros por debajo de 2 nm, por lo que este comportamiento refleja la existencia de restricciones cinéticas para el acceso del N_2 a los microporos estrechos, porque su diámetro cinético (0,36 nm) es mayor que el tamaño de la molécula de CO_2 (0,33 nm), lo que dificulta su entrada a la microporosidad estrecha [185]. En contraste, en la muestra GC2-1173 la cercanía entre los valores de V_o y V_n sugiere que no se presentaron estas restricciones cinéticas para el acceso a los microporos estrechos, por lo que este carbón puede presentar una distribución de tamaños de poros más homogénea. Por otro lado, $V_o > V_n$ para las muestras GC2-973, GC1-1173 y GM1-1173, lo que indica la presencia de microporos más anchos (por encima de 0,7 nm) y una distribución de la microporosidad no muy homogénea.

Los modelos de DR y DA permiten describir el volumen de llenado de los microporos, por lo que son propuestos para materiales adsorbentes con una estructura microporosa. Sin embargo, la diferencia fundamental entre ambos modelos radica en el parámetro n que describe la heterogeneidad energética de los microporos. Los resultados muestran que el valor de n para los carbones activados es diferente de 2 a excepción del carbón GCP, indicando que este sólido presenta una estructura microporosa energéticamente

homogénea y que las sales utilizadas en la carbonización pueden modificar el potencial de adsorción de los microporos, generando heterogeneidad energética en los microporos y una distribución de poros más amplia [186].

3.1.2 Efecto de la concentración del agente activante

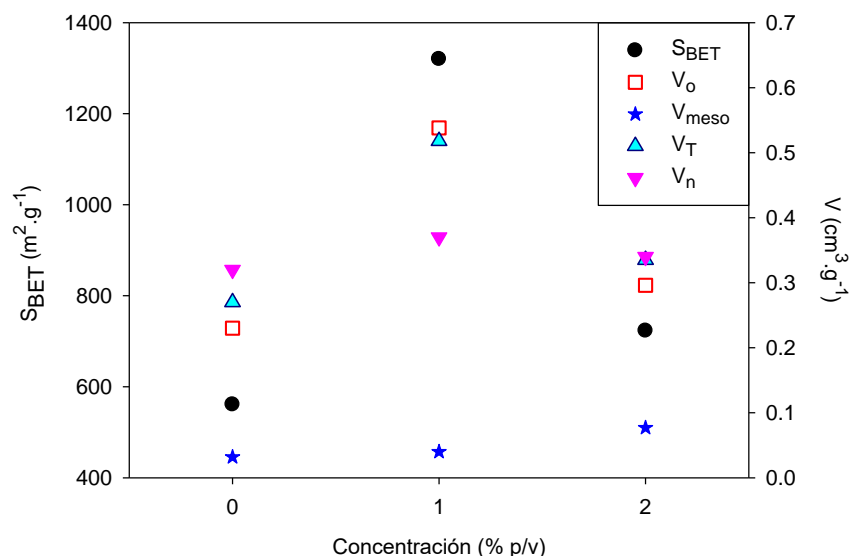
En los resultados mostrados en la Tabla 3-2, se presentan dos comportamientos relacionados con el efecto de la concentración. Por un lado la disminución en la concentración del agente activante produce una disminución en las características texturales para la activación a 973 K. Estos resultados pueden explicarse si se tiene en cuenta que la acción catalítica aumenta con la concentración y, por lo tanto, se produce una mayor remoción de átomos de carbono del precursor lignocelulósico, lo que genera una mayor porosidad en el material [36,133,181], aunque sus efectos son moderados debido al efecto conjunto de la temperatura más baja que reduce la gasificación del precursor y la liberación de compuestos volátiles. Por otro lado, se evidencia la disminución en el área y el volumen de microporos con el aumento en la concentración del agente activante a 1173 K, esto indica que el tener una mayor cantidad de impregnante posibilita que las partículas metálicas se ubiquen en la parte más interna de los poros, bloqueando algo de microporosidad dentro del material.

El efecto de la activación y la concentración de los agentes activantes en el desarrollo de la porosidad de los sólidos obtenidos a 1173 K se presenta en la Figura 3-2, donde como se mencionó anteriormente se demuestra que todos los carbones son microporosos, ya que la microporosidad corresponde prácticamente al volumen total de poros en los carbones activados. La relación entre el área superficial de los carbones y el volumen de microporos desarrollados también es evidente, considerando que la mayor parte del área superficial total está en los microporos.

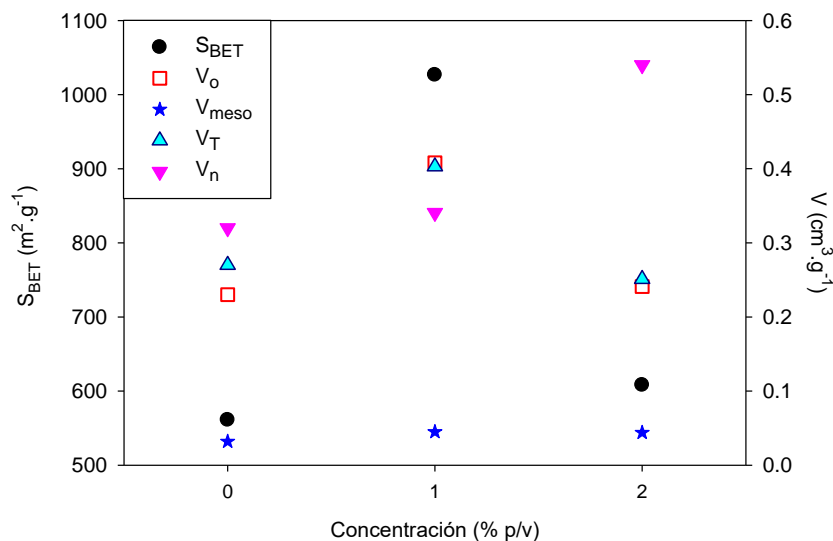
En la Figura 3-2a que corresponde al carbón activado con calcio se muestra que un pequeño aumento en la concentración de calcio provoca la eliminación de átomos de carbono de la matriz, favoreciendo el desarrollo de microporosidad, pero a medida que aumenta la concentración, provoca una mayor eliminación de átomos de carbono, lo que genera una porosidad más amplia, aumentando la mesoporosidad a expensas de la microporosidad y por lo tanto, el área superficial también disminuye. También puede deberse a la retracción/destrucción parcial de la estructura porosa interna generada por el mayor contenido de calcio, como se ha informado en otros estudios en condiciones similares de preparación [140,187,188]. De forma similar la microporosidad estrecha disminuyó ligeramente al seguir aumentando la concentración, que además de lo mencionado anteriormente se puede atribuir a la función del CO_2 como agente activante, que generalmente conduce al desarrollo de microporos estrechos y se confirma por los valores cercanos con el carbón GCP [189].

Figura 3-2: Efecto de la concentración en los parámetros texturales de los carbones activados obtenidos a 1173 K.

a) Muestras GC1-1173 y GC2-1173



b) Muestras GM1-1173 y GM2-1173



Por otro lado, en el caso del carbón activado con magnesio presentado en la Figura 3-2b los resultados muestran que la impregnación al 2% aparentemente no produce cambios en el volumen de microporo, mesoporo y total en GM2-1173, en comparación con GPS. Sin embargo, se muestra una disminución en el área BET y el volumen de microporo si se

compara con GM1-1173, lo que indica que el aumento en la concentración podría causar el colapso de las paredes adyacentes entre los microporos. En cuanto a la microporosidad estrecha es notable que hubo un aumento, lo que indica que se presentaron restricciones cinéticas para el acceso de N_2 a la microporosidad estrecha.

3.1.3 Distribución de tamaño de poro

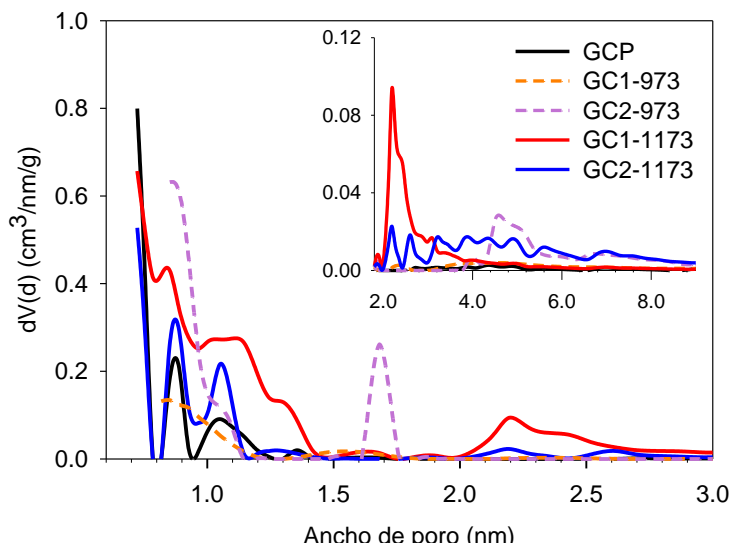
La distribución del tamaño de poro se calculó utilizando software ASQWin aplicando los modelos de funcionales de densidad (DFT). Para esto primero se determinó el mejor modelo de ajuste a las isotermas teóricas con diferentes geometrías de poro (kernel) y superficie (NLDFT o QSDFT) que se presenta en los sólidos. La diferencia entre los modelos de densidad de funcional NLDFT y QSDFT, se centra en el tipo de interacción adsorbato-adsorbente, a partir de las características energéticas y geométricas de la superficie [143,148]. En la Tabla 3-2 se presentan los porcentajes de error para el modelo QSDFT y la geometría combinada (rendija/cilindro), que en la mayoría de los casos fue la que mejor se ajustó a los datos experimentales, con porcentajes de error promedio entre 0,018 y 0,58%, considerando una superficie heterogénea en su composición química y en su geometría.

En la Figura 3-3 (a-b) se presentan las distribuciones de poro utilizando el modelo QSDFT. Cabe mencionar que, aunque las isotermas de N_2 exhiben condensación capilar en la región mesoporosa e histéresis, la distribución de tamaño de poro obtenida para todas las muestras se confirma está principalmente en el rango de microporos, donde el tamaño promedio de poro se encuentra entre 0,7-1,5 nm con pequeños volúmenes de poro entre 2,0-6,0 nm, correspondientes a mesoporos de pequeño tamaño.

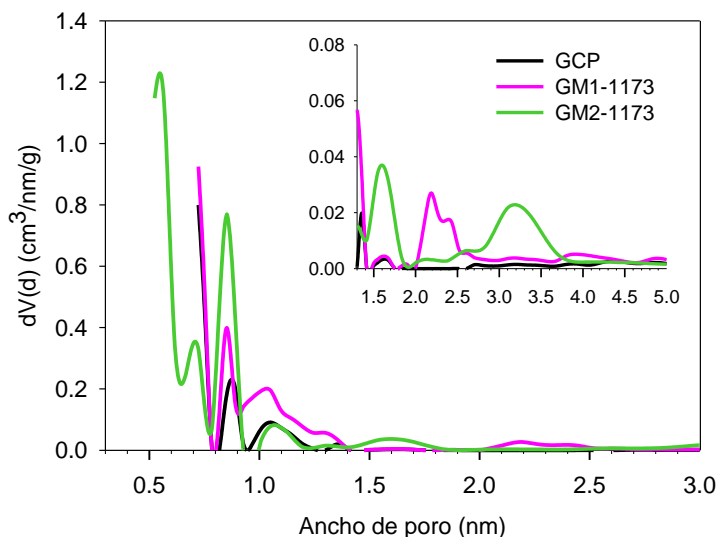
Los carbones activados impregnados con calcio se muestran en la Figura 3-3a, de estos se evidencia que GC1-973 presenta poco desarrollo de porosidad correspondiente a tamaños entre 0,8-1,1, que se incrementa al aumentar la concentración. El aumento de la concentración en GC2-973 también genera porosidad centrada en 1,7 y 5 nm. Por otro lado, el aumento en la temperatura desarrolla una mayor cantidad de porosidad en los materiales. Respecto al carbón activado GCP se determinó que GC1-1173 introdujo una mayor distribución de tamaño de poro, que corresponde principalmente a poros entre 0,7-1,5 y 2,0-3,0 nm, por lo que el acceso de N_2 a la porosidad se vio favorecida lo que genera un aumento en los parámetros texturales para esta muestra. El efecto del aumento en la concentración en GC2-1173 produjo una disminución en la microporosidad, a la vez que se genera un volumen reducido de mesoporos con una mayor distribución de tamaños comprendidos entre 2,0-6,0 nm.

Figura 3-3: Distribuciones de tamaño de poro de los carbones activados utilizando el modelo QSDFT.

a) Muestras impregnadas con calcio a 973 K y 1173 K



b) Muestras impregnadas con magnesio a 1173 K



Los carbones activados impregnados con magnesio se muestran en la Figura 3-3b la activación con esta sal desarrolla carbones principalmente microporosos. El carbón GM1-1173 presenta tamaños de poro entre 0,7-1,4 correspondiente a microporos y una menor cantidad de mesoporos pequeños entre 2,0-2,5 nm. Mientras que GM2-1173 presenta especialmente una alta distribución de tamaño de poro estrecho, que corresponde a poros menores de 1 nm, aunque también se presenta una pequeña contribución de microporos

de mayor tamaño centrados en 1,1 y 1,6 nm, así como de mesoporos entre 3,0-3,5 nm. Los poros menores a 1 nm se atribuyen a partículas de MgO formadas durante la descomposición de MgCl_2 y luego disueltas por los lavados con ácido para dejar huecos en la estructura del carbón [190].

Basado en los resultados anteriores y considerando el tamaño de los cationes metálicos de las moléculas de CaCl_2 y MgCl_2 , junto con los respectivos óxidos formados durante la carbonización que son retirados durante el lavado, es posible decir que las sales actúan como plantillas para el desarrollo de la porosidad [128]. En el caso del CaCl_2 con un mayor tamaño (0,197 nm) se favorece el desarrollo de sólidos con una distribución de poros un poco más amplia, mientras que el MgCl_2 con un menor tamaño (0,160 nm) genera carbones con microporosidad estrecha. De igual forma, se puede decir que la función del agente de impregnación es ampliar la porosidad del carbono, proporcionando así materiales con una distribución de tamaño de poro amplia, además de actuar como catalizador para mejorar la gasificación [130].

3.2 Caracterización de la química superficial

La química superficial de los carbones activados y los sólidos porosos en general puede establecer el carácter ácido–base de la superficie, así como la capacidad de adsorción de especies disueltas en solución. Estas características están relacionadas con la presencia de grupos funcionales sobre la superficie del sólido. En el caso de los materiales carbonosos los grupos superficiales se encuentran unidos en los bordes de las capas grafénicas y son análogos a grupos funcionales orgánicos (ácidos carboxílicos, lactonas, fenoles, carbonilos, aldehídos, éteres, entre otros).

Las titulaciones Boehm y las valoraciones potenciométricas proporcionan información sobre las especies ácidas y básicas oxigenadas en la superficie del carbón, aunque la información sobre los grupos ácidos se limita a unas pocas funcionalidades (ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles) excluyendo otras funcionalidades (cetonas, aldehídos, ésteres, éteres, pironas, etc.) que no son reconocidos por esta técnica [114]. Además, el NaOH utilizado en la titulación de Boehm puede valorar solo OH fenólico y no es lo suficientemente fuerte como para valorar OH alcohólico [109]. Por lo que esta información se complementa con técnicas analíticas complementarias como la espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DR-FTIR) que proporcionan información cualitativa sobre la superficie del carbón.

3.2.1 Titulaciones Boehm y punto de carga cero

Los resultados de la caracterización química determinada por la técnica propuesta por Boehm, junto con el pH de punto de carga cero (pH_{PCC}) se presentan en la Tabla 3-3. En estos se observa que la impregnación con las sales metálicas da como resultado cambios en la química superficial de los carbones activados, lo que conduce al aumento en el

contenido de grupos oxigenados respecto al carbón GPS a una mayor temperatura de activación. Cabe señalar que los grupos carboxílicos no fueron detectados por esta técnica para ninguna muestra, esto se explica considerando la menor estabilidad térmica de este grupo (373-673 K) [159] y dado que las temperaturas utilizadas exceden este límite, los ácidos carboxílicos presentes en las muestras podrían haberse reducido a CO_2 .

Es notable que en todos los carbones de la serie 1173 la basicidad es mayor que la acidez total, lo que indica que la densidad electrónica de los planos basales no se ve afectada por los grupos oxigenados, por lo que se evidencia el carácter básico de los carbones de esta serie con valores de pH_{PCC} mayores a 8. Este comportamiento también suele estar asociado a la remoción de grupos ácidos cercanos a estos planos basales, por lo tanto, la basicidad de la superficie del carbón aumenta con el tratamiento a mayor temperatura. En tanto que en los carbones de la serie 973 la acidez es un poco mayor a la basicidad, lo que indica que existe una disminución de la densidad electrónica en los planos basales causada por los grupos oxigenados, que se refleja en la disminución de los valores de pH_{PCC} (< 8), proporcionando un carácter débilmente básico, cercano a la neutralidad.

El carácter básico de los carbones activados se atribuye a la formación de grupos funcionales oxigenados tipo pirona, cromeno, dicetona y quinona [113], así como a regiones enriquecidas de electrones π deslocalizados en las capas grafénicas que actúan como bases de Lewis [16], siendo estos los mayores contribuyentes a la basicidad del carbón activado al encontrarse en mayor proporción comparado con el número de grupos funcionales de carácter básico, de acuerdo con la siguiente ecuación [152]:

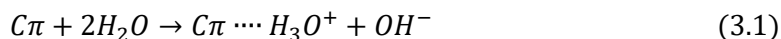


Tabla 3-3: Características químicas de los carbones activados (mmol.g^{-1}).

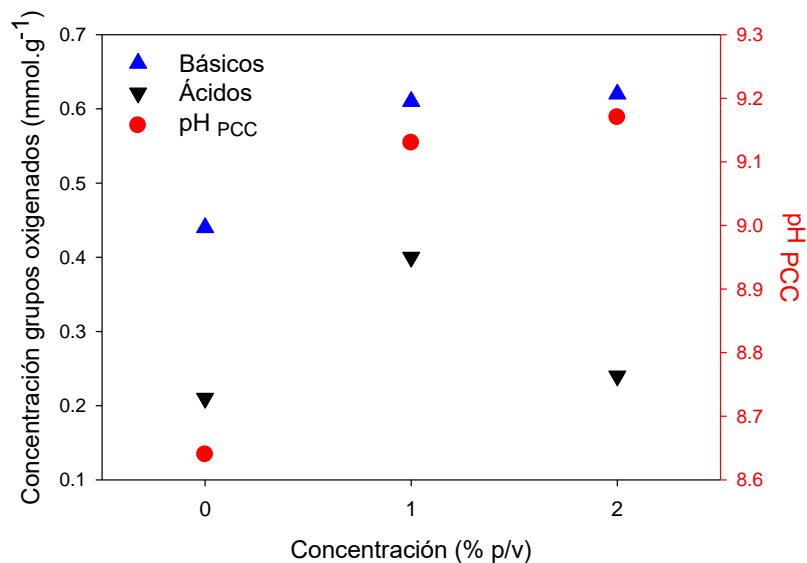
Muestra	Grupos totales	Básicos	Ácidos	Lactonas	Fenoles	pH_{PCC}
GCP	0,65	0,44	0,21	0,11	0,10	8,64
GC1-973	0,30	0,12	0,18	0,12	0,056	7,40
GC2-973	0,32	0,13	0,20	0,15	0,047	7,21
GC1-1173	1,01	0,61	0,40	0,13	0,27	9,13
GC2-1173	0,86	0,62	0,24	0,10	0,14	9,17
GM1-1173	0,74	0,46	0,28	0,11	0,17	8,75
GM2-1173	0,79	0,59	0,20	0,094	0,11	9,52

Desviaciones estándar menores a $\pm 0,033 \text{ mmol.g}^{-1}$

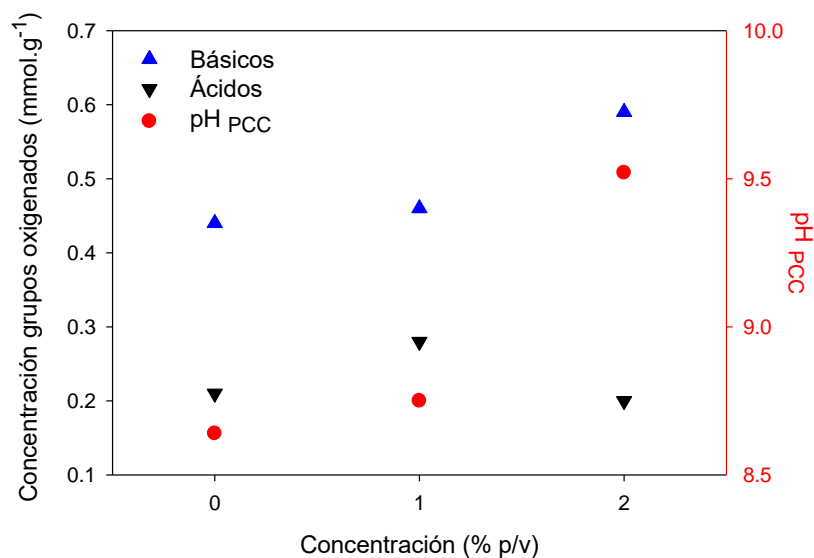
En la Figura 3-4 se presenta el efecto de la concentración en la química superficial de los carbones activados obtenidos por impregnación con calcio (Figura 3-4a) y magnesio (Figura 3-4b) a 1173 K. Se observa que las muestras que exhiben los pH_{PCC} más altos son los carbones activados con el mayor número de sitios básicos en la superficie.

Figura 3-4: Relación entre la concentración de grupos oxigenados y el punto de carga cero de los carbones activados a 1173 K con la concentración del agente activante.

a) Muestras impregnadas con calcio GC1-1173 y GC2-1173



b) Muestras impregnadas con magnesio GM1-1173 y GM2-1173



En el caso de la acidez total, se observa que GC1-1173 desarrolla un mayor contenido de grupos de carácter ácido en la periferia de las capas gráficas, respecto al carbón activado de referencia GCP que se atribuye principalmente a la formación de grupos fenólicos debido a que de las tres fracciones de los materiales lignocelulósicos como el cuesco de palma, la lignina se ha identificado como el componente principal de la biomasa,

siendo un compuesto fenólico de alto peso molecular [127,191]. Mientras que GC2-1173 manifiesta un ligero desarrollo de grupos ácidos también de carácter fenólico.

Un comportamiento similar se observa con las muestras impregnadas con magnesio (Figura 3-4b), pero teniendo un menor efecto sobre el contenido de grupos ácidos en GM1-1173, mientras que en GM2-1173 prácticamente no hay cambio. Por lo que se evidencia que el aumento en la concentración desfavorece la formación de grupos de carácter ácido. Este comportamiento se explica si se tiene en cuenta que el incremento en la concentración de Ca y Mg a alta temperatura provoca una mayor remoción de átomos de carbono en los sólidos ya que catalizan de la reacción de gasificación del carbón con CO_2 ($\text{C}-\text{CO}_2$) [131–133], lo que genera una menor probabilidad de encontrar átomos de carbono con valencia insaturada que estén disponibles para interactuar con heteroátomos como el oxígeno y por tanto el contenido de grupos oxigenados principalmente de carácter ácido disminuye.

En cuanto a la basicidad total, es evidente, que la impregnación con calcio favoreció la formación de grupos básicos sobre la formación de grupos ácidos, que no fue modificada con el incremento en la concentración de la sal. Por otro lado, la impregnación con magnesio tuvo un efecto importante incrementando el contenido de grupos básicos al aumentar la concentración. Este comportamiento puede atribuirse a que al aumentar la concentración de magnesio, hay un aumento en la fracción de la estructura desordenada de los carbones activados [37] y por lo tanto la cantidad de átomos de carbono con valencia insaturada y los electrones π en los bordes de los planos basales se incrementan, lo cual genera una mayor basicidad en GM2-1173.

3.2.1 Titulaciones potenciométricas

Las isotermas de enlace de protones Q (pH) para los carbones de la serie 1173 (Figura 3-5) muestran que a medida que aumenta el pH, los grupos funcionales más débiles participan progresivamente en el proceso de intercambio iónico. El punto de cruce con el eje de pH en las curvas corresponde al valor de pH donde el intercambio de aniones y cationes están en equilibrio, por lo que este se considera como el punto de carga cero (pH_{PCC}) [192], cuyos valores a pH altos son consistentes con los determinados por titulación másica.

Las curvas de estos sólidos poseen un punto de inflexión bien definido entre pH 9-11, que refleja la disociación de los grupos fenólicos [192], sin embargo se presentan otros puntos de inflexión discretos que indican la presencia de distintos grupos funcionales superficiales.

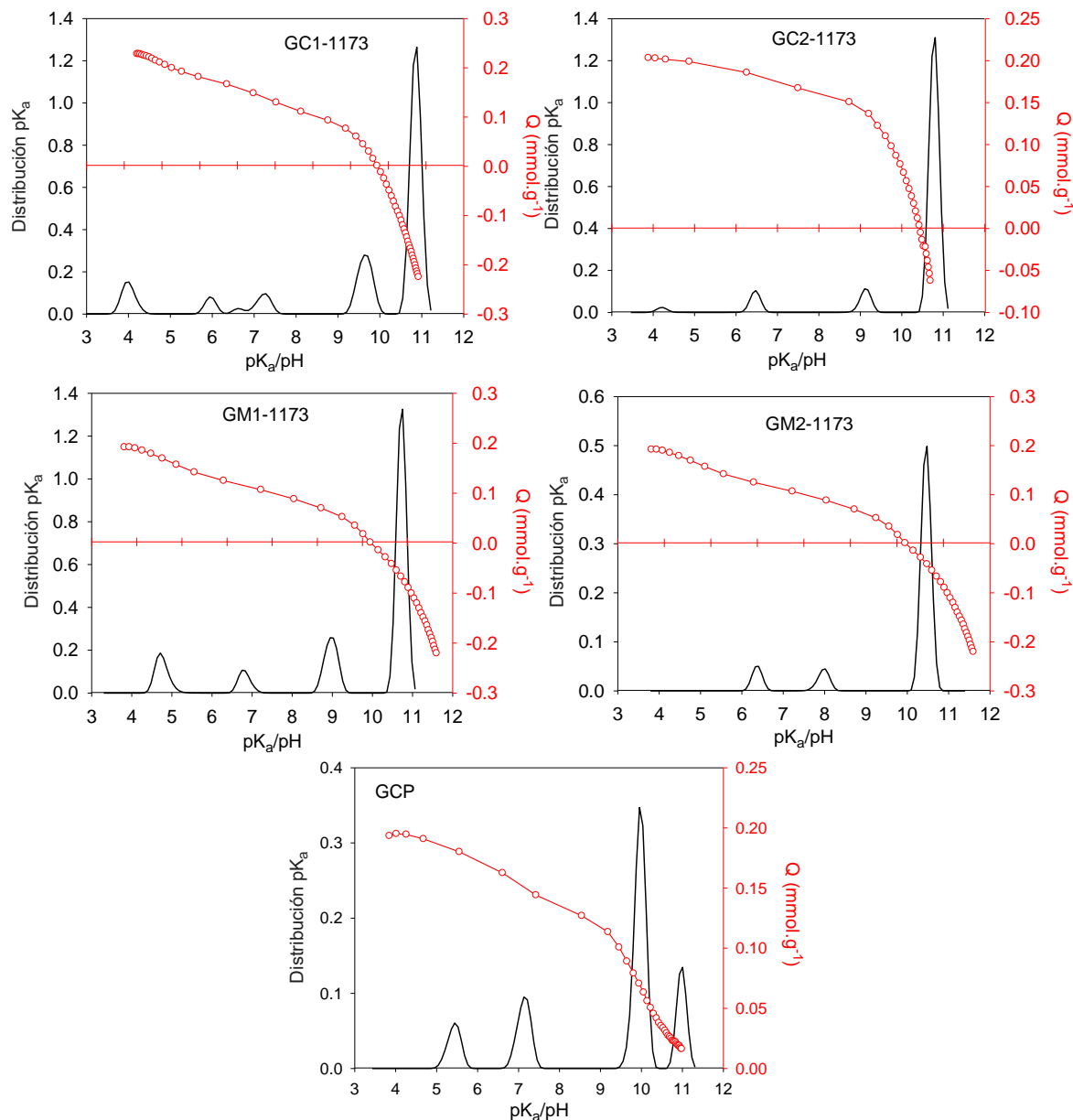
Se puede hacer un análisis más detallado de la heterogeneidad de la superficie en términos de gráficos de distribución de afinidad de protones (pK_a), los cuales también se presentan en la Figura 3-5. En este método, contrario al método propuesto por Boehm, la asignación precisa de pK_a a un determinado ácido orgánico se puede complicar debido a la

heterogeneidad de la superficie de los carbones. Por lo tanto, el ajuste de datos se inició asumiendo la presencia de los tres grupos funcionales (ácido carboxílico, lactona y fenol) [193].

Las gráficas presentadas en la Figura 3-5 muestran un cambio en la distribución de rango pK_a . De hecho, como resultado de las heterogeneidades superficiales es posible identificar varios picos en las funciones de distribución de pK_a de los carbones activados. GC1-1173, GC2-1173 y GM1-1173 muestran dos picos en la región de ácidos fuertes ($pK_a < 7$), mientras que GCP y GM2-1173 presentan un sólo pico en esta región. Del mismo modo los carbones GCP y GC1-1173 presentan 3 picos en la región de ácidos débiles ($pK_a > 7$) [160], mientras que el resto de los carbones presentan dos picos. Los grupos con $pK_a < 7$ son clasificados como ácidos carboxílicos, pero además de estos, pueden estar presentes grupos lactona y anhídrido carboxílico que se asocian a valores de pK_a entre 6 y 7. Por otro lado, los grupos con $pK_a > 7$ son clasificados como fenoles, carbonilos y quinonas [193,194]

Cabe señalar que en todas las muestras se observaron picos en la región de ácidos fuertes que se incrementaron con las activaciones, los cuales no fueron detectados en las titulaciones Boehm. Aunque es conocida la estabilidad térmica de diferentes grupos oxigenados como los ácidos carboxílicos (373-673 K), lactonas (463-923 K) y fenoles (873-973 K) [159] que se descomponen a temperaturas menores de 973 K, los resultados anteriores se pueden atribuir a la reacción de los radicales libres formados por la ruptura de las cadenas carbonáceas en la reducción de los grupos oxigenados, favorecido por el aumento en la temperatura, que conduce a la formación de productos de degradación como alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos orgánicos [195].

En la Tabla 3-4 se observa que los grupos con valores de $pK_a < 7$ se presentan en menor proporción con respecto a los grupos con valores de $pK_a > 7$. Para las muestras GC1-1173 y GM1-1173 se observa un mayor contenido de grupos con valores de pK_a entre 3 y 5, respecto a GCP, lo cual se debe a una mayor formación de grupos tipo carboxilo. El contenido de los grupos en este mismo rango de pK_a es muy bajo para GC2-1173 y no se encuentra para la GM2-1173, resultados que están de acuerdo con los observados con las titulaciones Boehm.

Figura 3-5: Distribuciones de pK_a y curvas de unión protónica de los carbones activados a 1173 K.

Tanto las muestras de la serie de calcio como de magnesio presentan el mayor contenido en grupos con valores de pK_a superiores a 7, respecto al carbón GCP, los cuales se correlacionan principalmente con la presencia de fenoles ($pK_a > 9$) [194]. No obstante la muestra GM2-1173 se caracterizó por una baja concentración de grupos fenólicos en la superficie, por lo que el carácter básico de la superficie del carbono no se ve respaldado por un aumento en el número de especies con pK_a por encima de 11, lo que podría indicar

la existencia de otras estructuras básicas que se encuentran fuera del rango de pH, como los grupos tipo pirona ubicados en los bordes de la capas grafénicas, en las que los anillos cetónicos y etéricos separados por 2–3 anillos de carbono podrían resultar en sitios básicos fuertes ($pK_a \sim 10\text{--}13$) [152,153,194]. De igual forma, Montés-Morán y col. [196], indican que la basicidad de las pironas es baja; no obstante, si el grupo se encuentra incluido en ciclos de más de un anillo el pK_a aumenta por encima de 12 debido a una estabilización de la forma protonada del grupo a través de la conjugación de electrones π con estructuras sp^2 .

Tabla 3-4: Distribución de pK_a y contenido de grupos superficiales por valor de pK_a (mmol.g^{-1}) determinados por titulación potenciométrica.

pH	GCP	GC1-1173	GC2-1173	GM1-1173	GM2-1173
3-4	-	4,00 (0,063)	-	-	-
4-5	-	-	4,21 (0,0074)	4,75 (0,075)	-
5-6	5,42 (0,025)	5,96 (0,027)	-	-	-
6-7	-	-	6,46 (0,032)	6,81 (0,040)	6,37 (0,024)
7-8	7,13 (0,040)	7,22 (0,042)	-	-	7,97 (0,016)
8-9	-	-	-	8,97 (0,11)	-
9-10	9,96 (0,12)	9,64 (0,13)	9,12 (0,038)	-	-
10-11	10,98 (0,042)	10,86 (0,43)	10,78 (0,41)	10,75 (0,42)	10,46 (0,17)
Total	0,23	0,69	0,48	0,64	0,21

También es importante resaltar que los resultados obtenidos por titulaciones potenciométricas no permiten hacer una clasificación en grupos superficiales particulares, ya que las diferentes funciones pueden presentar una amplia distribución de valores de pK_a , como lo mencionan Strelko y col. [192], quienes correlacionan los grupos carboxilo de la superficie del carbón con algunos ácidos aromáticos (pK_a 1,2–5). De igual forma, el efecto de amortiguación del agua a valores altos y bajos de pH no permite realizar una cuantificación de los grupos superficiales con valores de pK_a fuera del rango de trabajo.

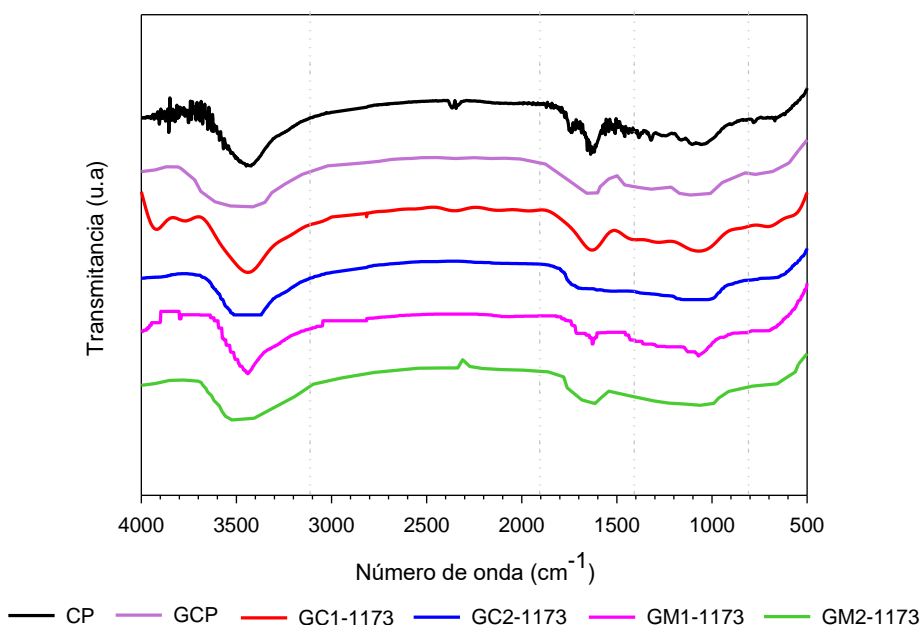
3.2.2 Espectroscopía FTIR

Los espectros infrarrojos en la Figura 3-6 corresponden a los carbones activados a 1173 K y el cuesco de palma (CP) de partida. Se incluye el espectro de CP, con el fin de observar los cambios que ocurren en el material por efecto de la activación con las sales metálicas.

Aunque los carbones se prepararon variando las condiciones de activación, existe una similitud en los espectros, en los que se distinguen tres bandas características. La primera se encuentra entre 3700 y 3100 cm^{-1} y se asocia con la vibración de estiramiento de los enlaces -OH en grupos funcionales como alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos, presentes en la celulosa y lignina del material precursor.

La segunda banda se encuentra entre 1900 y 1400 cm^{-1} . A 1620 cm^{-1} se presenta una banda en todas las muestras que ha sido asociada a grupos quinona [114,180]. Además, esta banda se ha asignado de manera controvertida tanto a los compuestos oxigenados superficiales como a la vibración de estiramiento aromático C=C en carbones de los planos basales con hibridación sp^2 [114]. Adicionalmente en CP se evidencia un segundo pico alrededor de 1730 cm^{-1} que es asociado con el estiramiento C=O en lactonas y anhídridos carboxílicos. La disminución de esta banda se ha asociado con la reducción en el contenido de estos grupos funcionales por efecto de la temperatura de activación [159].

Figura 3-6: Espectros infrarrojos (FTIR) de los carbones activados a 1173 K.



La tercera banda se localiza entre 1400 y 800 cm^{-1} , en esta región existe superposición del estiramiento C-O de diferentes grupos superficiales como ésteres (1250-1100 cm^{-1}), éteres (1300-1000 cm^{-1}), alcoholes (1276-1049 cm^{-1}), fenoles (1220-1000 cm^{-1}), ácidos carboxílicos (1200-1120 cm^{-1}), anhídridos carboxílicos (1300-980 cm^{-1}) y lactonas (1370-1160 cm^{-1}) [159].

Al realizar la comparación de los espectros se evidencia que las bandas mencionadas anteriormente cambian su intensidad y definición por efecto de la concentración del agente activante, presentándose una disminución en el contenido de grupos oxigenados con el incremento de la concentración, de igual forma se evidencia que el tratamiento térmico hace que se pierda la definición de algunas bandas por lo que se puede asociar con la estabilidad térmica de algunas funcionalidades, como se discutió anteriormente. Por lo que estas observaciones son consistentes con los grupos oxigenados determinados en las titulaciones Boehm.

Además, la naturaleza de los agentes activantes parece no tener un efecto significativo en el tipo de grupos funcionales superficiales oxigenados formados, como lo manifestaron Sahira y col. [197] en su estudio empleando varios agentes activantes entre los que se encontraban las sales empleadas en este trabajo.

En lo que respecta a las titulaciones Boehm, no se detectaron ácidos carboxílicos, sin embargo esto no significa que dicho grupo no esté presente en carbones activados, dado que en las titulaciones potenciométricas y en los espectro de IR se demostró su presencia. Dicho comportamiento puede explicarse por las limitaciones de la técnica experimental.

De forma general, los resultados del FTIR indican que los carbones activados preparados contienen grupos funcionales oxigenados como hidroxilo (fenoles), carbonilo (quinona y lactona) y carboxilo. Guo y col. [180] informaron que después de la carbonización el carbón activado preparado a partir de cuesco de palma y activado con CO_2 desarrolló grupos funcionales con carácter ácido neutros o ligeramente ácidos como la cetona, quinona, éteres y fenoles, además de anillos aromáticos. También notaron la disminución o ausencia de algunos grupos como los cetónicos, debido a su inestabilidad térmica a altas temperaturas. Sin embargo, además de la quinona y los anillos aromáticos ($1150\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$), encontraron otra banda a 2354 cm^{-1} , la cual atribuyeron a la incorporación de heteroátomos (átomos de oxígeno de la atmósfera enriquecida de dióxido de carbono durante el proceso de activación) en el borde de la lámina aromática o dentro de la matriz de carbono.

3.3 Calorimetrías de inmersión en agua y benceno

La calorimetría de inmersión es una técnica que sumada a las anteriores permite complementar la caracterización de los carbones activados, al correlacionar los datos entálpicos de los sólidos con los parámetros fisicoquímicos evaluados anteriormente como se discutirá más adelante.

En la Tabla 3-5 se resumen los valores obtenidos para las entalpías de inmersión de los carbones activados tanto en agua como en benceno; adicionalmente, se muestra el factor hidrofóbico (FH_b) calculado como el cociente entre la entalpía de inmersión en benceno y la entalpía de inmersión en agua. Se puede observar que las entalpías de inmersión obtenidas para todos los carbones activados en cada uno de los líquidos de mojado son negativos lo que demuestra el carácter exotérmico de la interacción que se lleva a cabo entre el sólido y el líquido.

Con relación a las entalpías, se puede apreciar que los valores correspondientes a la inmersión en benceno son superiores a los obtenidos para las entalpías de inmersión en agua, lo que indica que los carbones activados obtenidos son de naturaleza hidrofóbica, por lo que es de esperarse una mayor afinidad con el benceno. Se observa también que el valor de la entalpía se incrementa con los procesos de activación en el orden $\text{GCP} < \text{GC2-1173} \cong \text{GM2-1173} < \text{GM1-1173} < \text{GC1-1173}$, siendo mayores a los obtenidos con las

activaciones a 973 K. Así mismo de este orden se aprecia que las entalpías de inmersión disminuyen con el aumento en la concentración de los agentes activantes.

Tabla 3-5: Entalpías de inmersión en agua y benceno de los carbones activados.

Muestra	$-\Delta H_{\text{inm } H_2O} \text{ (J.g}^{-1}\text{)}$	$-\Delta H_{\text{inm } C_6 H_6} \text{ (J.g}^{-1}\text{)}$	$\frac{-\Delta H_{\text{inm } C_6 H_6}}{-\Delta H_{\text{inm } H_2O}} = FH_b$
GCP	18,45	25,50	2,21
GC1-973	8,43	10,89	1,29
GC2-973	7,52	12,30	1,63
GC1-1173	54,51	107,52	1,97
GC2-1173	30,23	44,24	1,46
GM1-1173	21,31	62,05	2,91
GM2-1173	13,10	44,87	3,43

Desviaciones estándar entre 0,068-1,45 J.g⁻¹

En la Figura 3-7 se relaciona la entalpía de inmersión en benceno con el factor hidrofóbico. El incremento del factor hidrofóbico indica una mayor porción de superficie no polar en el carbón activado, por lo cual para GCP y GM2-1173 se esperaría que con una superficie más hidrofóbica tuvieran una mayor interacción con la molécula de benceno, de igual forma para GC1-1173 con una superficie más hidrofílica se esperaría una menor interacción, sin embargo esta tendencia no se observa en un sentido estricto. Los resultados mencionados anteriormente son consistentes con los cambios en las características texturales tal como el área superficial BET, como se muestra también en la Figura 3-7, lo cual se ha asociado con el número de poros generados y con la difusión del benceno en las respectivas estructuras porosas [198], donde se produce la interacción de las regiones con alta densidad electrónica ubicadas en las capas grafénicas con los electrones π de la molécula [16,199], es decir estará dominada por fuerzas de dispersión las cuales son consideradas como interacciones no específicas [200]. Es por esto que la calorimetría de inmersión en benceno se ha utilizado como un parámetro de referencia para evaluar la superficie total de los carbones microporosos siendo sensible solo a la porosidad disponible del sólido, basado en el supuesto de una relación directa entre la entalpía de inmersión y la superficie total del sólido que es accesible al mojado de las moléculas de benceno [168,201].

En la Figura 3-8 se puede observar la tendencia que manifiesta el pH en el punto de carga cero de aumentar con la cantidad de grupos básicos presentes en los carbones activados. No obstante, se muestra un descenso en el pH del punto de carga cero de los carbones activados GC1-1173 y GC2-1173, respecto a GM2-1173. Dicho comportamiento se atribuye al aumento de la basicidad por deslocalización de electrones π más que a la presencia de grupos funcionales que donen o cedan protones al medio, de este modo parte de la basicidad no es cuantificada a través de la medición del pH [177].

Como se mencionó anteriormente los grupos básicos del carbón activado se asocian principalmente con regiones ricas en electrones, por lo que al entrar en contacto las moléculas de benceno con el carbón activado se produce una interacción energética tipo donador-aceptor entre las regiones con alta densidad electrónica ubicadas en las capas

grafénicas y los electrones π deslocalizados de la molécula [16,199], lo que produce un aumento en la entalpía de inmersión en benceno.

Figura 3-7: Relación entre la entalpía de inmersión en benceno con el área BET y el factor hidrofóbico de los carbones activados.

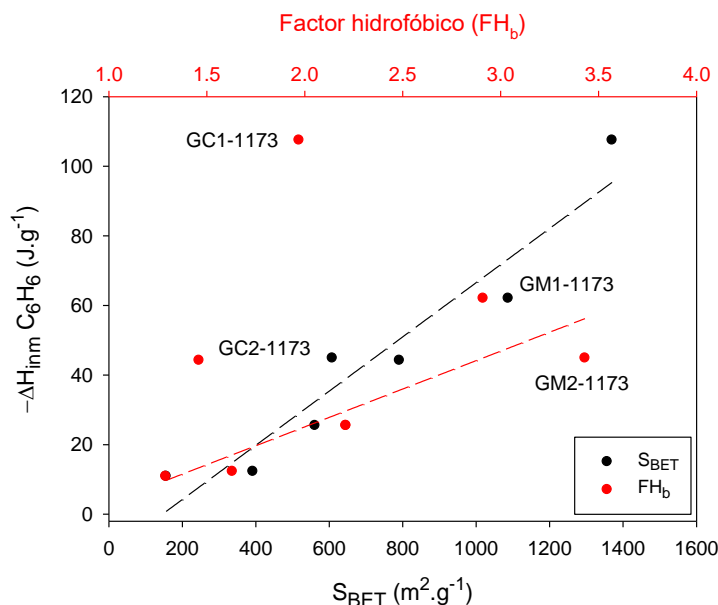
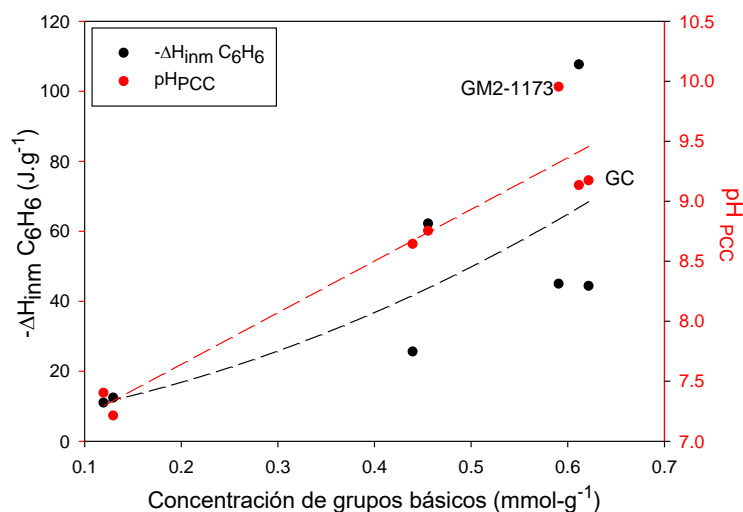


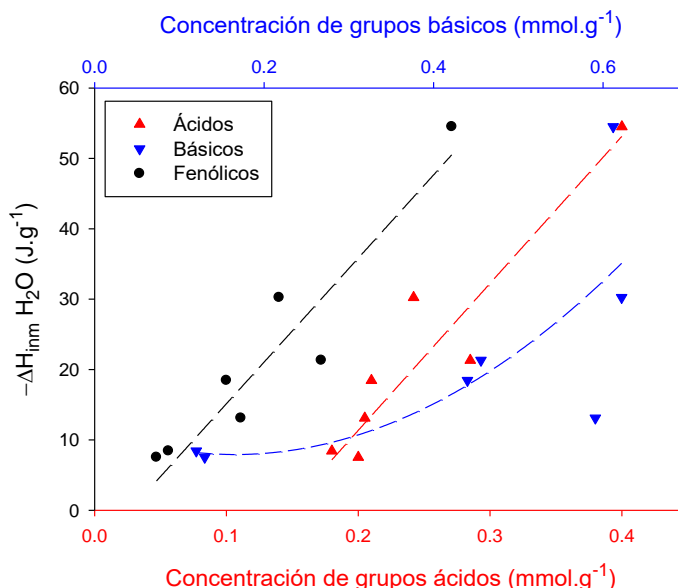
Figura 3-8: Efecto de la concentración de grupos básicos sobre la entalpía de inmersión en benceno y el punto de carga cero.



Con respecto a las entalpías de inmersión en agua que se presentan en la Figura 3-9, se muestra su relación con el contenido de grupos oxigenados (ácidos y básicos) obtenido a partir del análisis Boehm presentado en la Tabla 3-3, manifestando que a medida que aumenta la cantidad de estos grupos funcionales las interacciones solvente-adsorbente se

favorecen. Este comportamiento se ha declarado en otros trabajos en los que se ha establecido que los grupos superficiales oxigenados los cuales se ubican en los bordes de las aperturas de los poros o en defectos de la capas grafénicas en la estructura del carbón activado actúan como centros hidrofílicos primarios de interacción con el agua [114,168,202], por lo que los valores de la entalpía de inmersión en agua son indicativos del cambio en la química superficial de los sólidos, producto de las condiciones de preparación [202,203].

Figura 3-9: Relación entre la entalpía de inmersión en agua con la concentración de grupos oxigenados.



Aunque se evidencia la contribución de ambos grupos oxigenados a la interacción con el agua, se presenta una relación más directa con el contenido de grupos ácidos, especialmente de carácter fenólico que incrementan la hidrofiliidad de la superficie carbonosa, lo cual se refleja en un aumento de la energía transferida lo que conlleva a un aumento en la entalpía de inmersión en agua, es por esto que para los carbones activados bajo estudio el efecto entálpico proviene de la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos fenólicos. Por otro lado, las superficies carbonosas también contienen sitios básicos que se cree son libres de oxígeno, llamados sitios básicos de Lewis que corresponden principalmente a los electrones π deslocalizados en los planos basales lejos de los bordes [201,204]. López-Ramón y col. [202] al igual que Stoeckli y col. [205] dedujeron que las moléculas de agua también puede interactuar con estos sitios básicos libres de oxígeno. Por lo tanto todas las interacciones que se establecen entre la superficie de los carbones activos y una molécula específica como el agua, están determinadas por el contenido de grupos superficiales totales presentes en los sólidos.

4. Adsorción de parabenos sobre carbón activado desde solución acuosa

En este capítulo se presenta el análisis de los resultados obtenidos para la adsorción de los parabenos bajo estudio sobre los carbones activados obtenidos a 1173 K, debido a que estos presentaron mayores parámetros texturales que los obtenidos a 973 K. Para esto se considera la cinética del proceso y los posibles mecanismos de adsorción de los parabenos que pueden establecerse mediante diversos modelos cinéticos. Adicionalmente se discute el efecto de la temperatura en el proceso de adsorción y se analiza la termodinámica del proceso a través de resultados calorimétricos y de equilibrio. Los parámetros de ajuste de los modelos cinéticos y de equilibrio no lineales se ajustaron empleando el software SigmaPlot para Windows Versión 10.0.

4.1 Estudio de la adsorción de parabenos desde solución acuosa

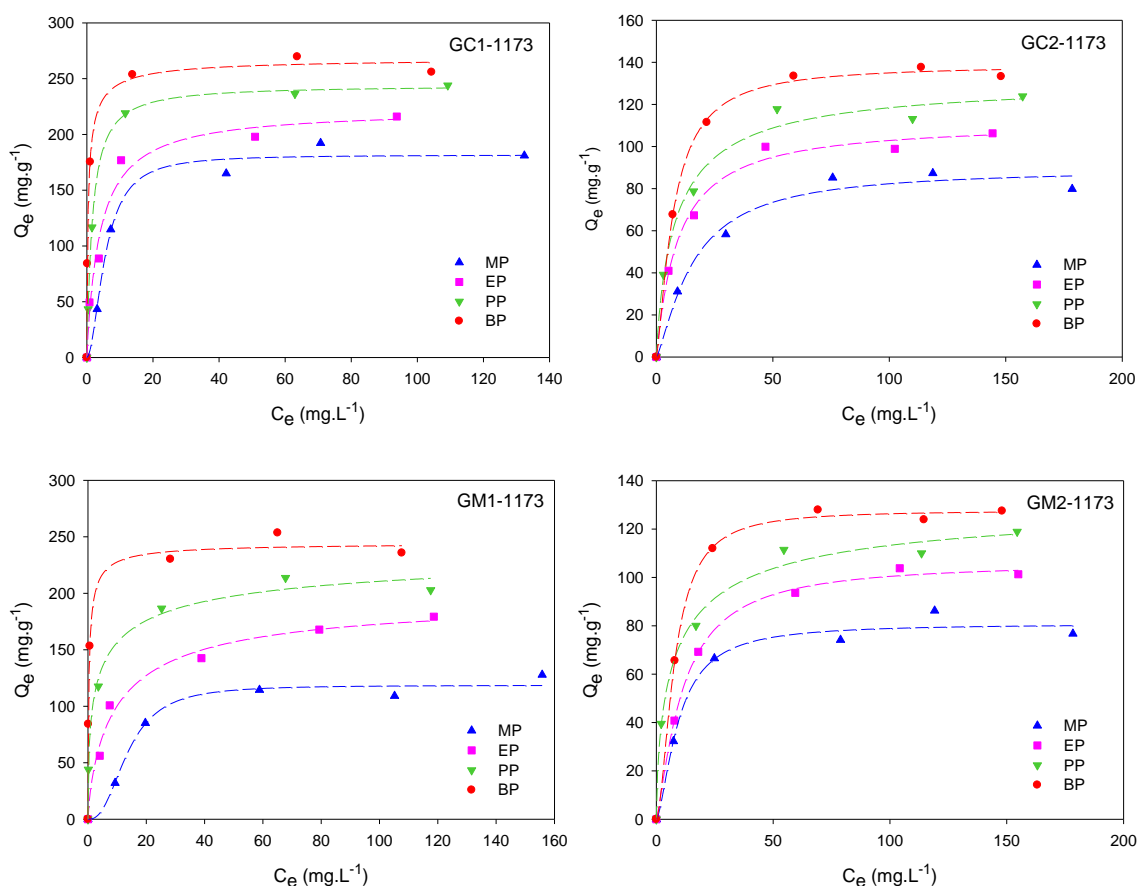
El carácter nocivo de los contaminantes emergentes como lo son los parabenos, así como los diferentes procesos de eliminación se presentaron en la sección 1.2, siendo la adsorción sobre carbón activado uno de los más importantes. Las isotermas de adsorción fueron medidas variando la concentración inicial de cada uno de los parabenos en un rango de entre 20 y 200 mg.L⁻¹. Para todas las isotermas presentadas en la Figura 4-1 se observa que cuando la concentración inicial del parabeno aumenta, la capacidad de adsorción también lo hace, debido a la ocupación progresiva de los sitios de adsorción hasta la saturación completa del adsorbente. De acuerdo con lo anterior se puede afirmar que los equilibrios dinámicos son influenciados por la concentración, dado que al incrementarse la concentración del adsorbato se genera un mayor gradiente que corresponde a la fuerza impulsora de la transferencia de masa entre el adsorbato y el adsorbente, lo que resulta en una mayor adsorción del parabeno [206].

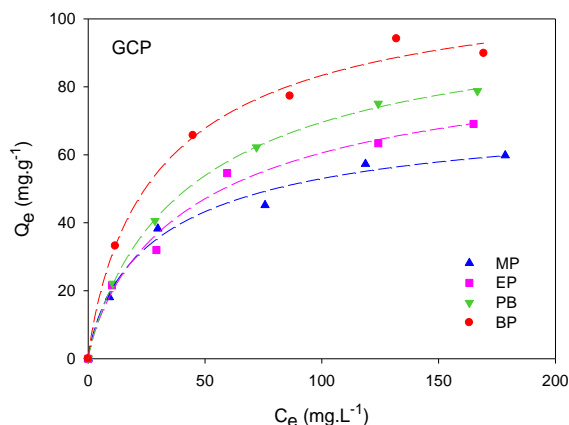
Del mismo modo la forma que presentan las isotermas constituye la primera herramienta experimental para diagnosticar la naturaleza específica ya que ha sido relacionada con los procesos de adsorción que se producen. De acuerdo con la clasificación de Giles y Smith [16,87], las isotermas de los parabenos exhiben un patrón de curva Tipo L por su forma cóncava hacia el eje de concentración que sugiere la saturación progresiva del sólido,

aunque con el carbón GCP es menos evidente un límite de adsorción máxima. Este tipo de isothermas también ha sido asociado con la posición en que diversos compuestos fenólicos son adsorbidos sobre el carbón activado, donde los ejes longitudinales de las moléculas son adsorbidos paralelos a la superficie adsorbente, es decir las moléculas son adsorbidas en posición plana sobre las capas gráficas. Lo que a la vez sugiere que la fuerza impulsora de la adsorción es debida a las interacciones dispersivas entre el anillo aromático del compuesto fenólico y la estructura aromática del carbón activado [207].

Al comparar los resultados que se presentan en esta figura con respecto al agente activante y a la concentración de agente activante, se evidencia que se presentan diferencias en la cantidad adsorbida de los parabenos con los carbones activados. Las variaciones en cuanto al tipo de agente activante son menores al 29%, mientras que las variaciones con respecto a la concentración son mayores al 40%, lo que sugiere que el mayor efecto sobre la adsorción está relacionado con la concentración de la sal impregnante durante la preparación, más que con la naturaleza de la sal metálica [189].

Figura 4-1: Isothermas de adsorción en solución acuosa de los parabenos a 291 ± 1 K sobre los carbones activados a 1173 K.





Para describir el comportamiento experimental de la naturaleza del equilibrio de adsorción y optimizar la caracterización de los sistemas adsorbato-adsorbente, se establecieron las correlaciones a través de la aplicación de diversos modelos matemáticos cuyos fundamentos teóricos se presentaron en la sección 1.3.3. En la Tabla 4-1 se registraron los parámetros de ajuste a los modelos matemáticos. Según los coeficientes de correlación se evidencia que las isotermas de adsorción presentan un buen ajuste a los modelos empleados. Al comparar el ajuste a los modelos de dos parámetros se observa que todos los sistemas (parabeno-carbón activado) presentan un mejor ajuste al modelo de Langmuir, por lo que teniendo en cuenta los principios del modelo se sugiere la formación de interacciones energéticamente homogéneas con los planos basales de los carbones activados. Del mismo modo, los altos valores de K_L para las muestras GC1-1173 y GM1-1173 en la adsorción de BP, indica que hay una mayor interacción energética del BP con la superficie de estos carbones activados que cuentan con un número mayor de grupos funcionales oxigenados por efecto de las impregnaciones con las respectivas sales metálicas.

Sin embargo para el carbón GM1-1173 en la adsorción de MP se presentó un mejor ajuste al modelo de Freundlich que contempla la heterogeneidad del sistema, sugiriendo no solo interacciones adsorbato-adsorbente sino posibles asociaciones adsorbato-adsorbato en la superficie, lo que indica que el proceso se lleva a cabo por la formación de multicapas.

Con respecto al valor del factor de favorabilidad (n_F) de los sistemas que depende de la energía de enlace de los sitios activos y la formación de interacciones laterales [91] se evidencia la favorabilidad de la adsorción en todos los sistemas ($n_F > 2$) que sigue la misma tendencia de la capacidad de adsorción (Q_{mL}) obtenida con el modelo de Langmuir, pero es particularmente favorable para los carbones GC1-1173 y GM1-1173 con el PP y BP, lo cual está relacionado con el aumento en la afinidad por los posibles mecanismos heterogéneos lo que lleva a una fuerte interacción entre los carbones y los parabenos señalados.

Tabla 4-1: Parámetros de ajuste a los modelos de equilibrio a 291 ± 1 K.

Modelo	Parámetro	GCP			
		MP	EP	PP	BP
Langmuir	Q_{mL} (mg.g ⁻¹)	66,9	84,2	97,2	106,9
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,040	0,027	0,026	0,036
	r^2	0,987	0,987	0,997	0,994
Freundlich	K_F (mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}	10,5	9,3	9,9	16,5
	n_F	2,9	2,5	2,4	2,9
	r^2	0,979	0,980	0,990	0,983
Sips	Q_{ms} ((mg.g ⁻¹)	76,3	95,8	105,8	115,7
	K_S (L.mg ⁻¹)	0,058	0,037	0,032	0,048
	n_S	1,3	1,2	1,1	1,2
	r^2	0,989	0,988	0,999	0,998
Redlich-Peterson	K_{RP} (L.g ⁻¹)	3,6	2,7	2,8	4,5
	α_{RP} (L.mg ⁻¹) ^{-β}	9,7	19,4	23,0	16,3
	β	0,88	0,91	0,93	0,93
	r^2	0,990	0,987	0,998	0,996

Modelo	Parámetro	GC1-1173			
		MP	EP	PP	BP
Langmuir	Q_{mL} (mg.g ⁻¹)	199,6	222,4	247,1	260,7
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,14	0,25	0,57	2,6
	r^2	0,979	0,980	0,993	0,998
Freundlich	K_F (mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}	57,3	75,8	120,4	155,8
	n_F	3,9	4,1	6,1	7,8
	r^2	0,918	0,929	0,932	0,942
Sips	Q_{ms} ((mg.g ⁻¹)	181,7	223,2	244,1	269,2
	K_S (L.mg ⁻¹)	0,038	0,26	0,57	1,9
	n_S	0,52	1,0	0,92	1,4
	r^2	0,969	0,980	0,996	0,999
Redlich-Peterson	K_{RP} (L.g ⁻¹)	23,2	49,3	133,8	856,1
	α_{RP} (L.mg ⁻¹) ^{-β}	13,1	5,4	2,0	3,7
	β	1,1	1,0	1,0	0,97
	r^2	0,980	0,981	0,998	0,994

Modelo	Parámetro	GC2-1173			
		MP	EP	PP	BP
Langmuir	Q_{mL} (mg.g ⁻¹)	96,2	112,8	127,6	145,7
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,057	0,10	0,12	0,13
	r^2	0,957	0,992	0,988	0,992
Freundlich	K_F (mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}	22,3	33,8	39,0	56,8
	n_F	3,7	4,2	4,2	5,4
	r^2	0,931	0,960	0,956	0,964
Sips	Q_{ms} ((mg.g ⁻¹)	89,6	111,8	132,4	138,8
	K_S (L.mg ⁻¹)	0,027	0,10	0,15	0,065
	n_S	0,76	0,97	1,1	0,73
	r^2	0,983	0,992	0,989	0,995
Redlich-Peterson	K_{RP} (L.g ⁻¹)	3,3	5,4	17,2	14,4
	α_{RP} (L.mg ⁻¹) ^{-β}	159,5	13,1	6,7	16,7
	β	1,3	1,0	0,98	1,1
	r^2	0,993	0,992	0,985	0,997

Modelo	Parámetro	GM1-1173			
		MP	EP	PP	BP
Langmuir	Q_{mL} (mg.g ⁻¹)	140,7	184,2	202,6	240,5
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,054	0,13	0,46	3,0
	r^2	0,896	0,987	0,968	0,992
Freundlich	K_F (mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}	27,3	50,3	113,6	140,2
	n_F	3,2	3,7	7,3	7,7
	r^2	0,912	0,977	0,909	0,963
Sips	Q_{ms} ((mg.g ⁻¹)	128,6	179,8	201,0	245,1
	K_S (L.mg ⁻¹)	0,0014	0,16	3,8	2,2
	n_S	0,40	1,2	1,3	1,3
	r^2	0,987	0,988	0,991	0,995
Redlich-Peterson	K_{RP} (L.g ⁻¹)	5,8	30,8	536,3	909,3
	α_{RP} (L.mg ⁻¹) ^{-β}	67,1	4,0	0,22	4,3
	β	1,2	0,91	0,87	0,96
	r^2	0,964	0,989	0,985	0,995

Modelo	Parámetro	GM2-1173			
		MP	EP	PP	BP
Langmuir	Q_{mL} (mg.g ⁻¹)	107,4	112,9	119,0	136,7
	K_L (L.mg ⁻¹)	0,069	0,081	0,41	0,14
	r^2	0,978	0,996	0,984	0,990
Freundlich	K_F (mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}	27,9	30,4	55,2	55,4
	n_F	4,6	3,9	6,2	5,6
	r^2	0,932	0,965	0,972	0,955
Sips	Q_{ms} ((mg.g ⁻¹)	100,3	106,5	119,2	127,7
	K_S (L.mg ⁻¹)	0,030	0,045	0,41	0,028
	n_S	0,64	0,78	1,4	0,57
	r^2	0,987	0,998	0,993	0,995
Redlich-Peterson	K_{RP} (L.g ⁻¹)	6,0	7,5	47,3	12,2
	α_{RP} (L.mg ⁻¹) ^{-β}	29,9	23,3	2,6	24,0
	β	1,2	1,1	1,0	1,2
	r^2	0,986	0,998	0,992	0,996

En cuanto a los modelos de tres parámetros es evidente el mejor ajuste respecto a los anteriores, debido a que estos contemplan dentro de sus parámetros la heterogeneidad energética derivada de las características fisicoquímicas del sistema. Los resultados muestran que el modelo de Sips (líneas discontinuas en la Figura 4-1) es el que mejor describe el proceso de adsorción de los parabenos en los carbones bajo estudio, ya que toma los fundamentos del modelo de Langmuir que supone que las moléculas de adsorbato se unen a sitios específicos que forman una monocapa y del modelo de Freundlich que contempla dentro de sus parámetros la heterogeneidad energética. Esto ocurre porque a bajas concentraciones el sistema es más heterogéneo debido a la mayor cantidad de solvente que compite con las moléculas de parabeno por los sitios de adsorción, sin embargo, el aumento en la concentración causa el desplazamiento del solvente de la superficie, haciendo que el sistema sea más homogéneo hasta la saturación de sitios de adsorción capaces de interactuar con el soluto y, por lo tanto, la formación de una monocapa se presenta como se describe en el modelo de Langmuir [189].

El modelo de Sips, al igual que el de Langmuir, permite determinar la capacidad de adsorción, siendo consistentes en ambos modelos en el orden $MP < EP < PP < BP$ y

cuando se relaciona con la textura de los carbones, se observa un aumento proporcional con el área superficial y el volumen de microporos en el orden GC1-1173 > GM1-1173 > GC2-1173 > GM2-1173 > GCP. Por lo que se muestra que los carbones activados impregnados a baja concentración favorecen el proceso de adsorción de los parabenos. Respecto al parámetro n_s que caracteriza la heterogeneidad energética se observa poca variación entre los sistemas bajo estudio con valores que oscilan entre 0,4 y 1,4 que sugieren la existencia de cierto grado de heterogeneidad debido a la formación de varios tipos de interacciones que favorecen el proceso de adsorción, lo cual también indica que la adsorción se presenta en un sistema más heterogéneo que el que propone sólo el modelo de Langmuir, como se puede corroborar por el buen ajuste al modelo de Freundlich. Esta heterogeneidad del sistema puede provenir tanto del adsorbente como del adsorbato o bien de la combinación de ambos [90]. Por otro lado, con el modelo de Redlich-Peterson que combina elementos de las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich, se sugiere que el mecanismo de adsorción es un híbrido y no sigue la adsorción ideal en monocapa. Respecto a los valores del parámetro β que se encuentran entre 0,88 y 1,3 confirman el mayor ajuste con el modelo de Langmuir, indicando que los centros de adsorción poseen una energía más homogénea que disminuye linealmente con el cubrimiento debido a la interacción adsorbato-adsorbente.

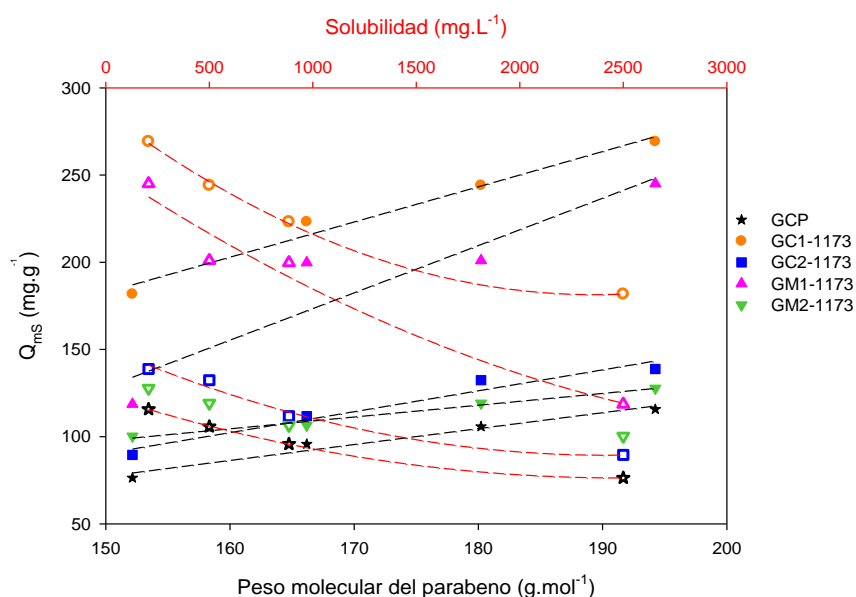
En diversos estudios [116,208,209] se ha encontrado que la capacidad de adsorción depende de las propiedades del carbón activado y de las propiedades del adsorbato, así como del carácter de la solución siendo otro factor relevante. Por lo tanto, a continuación se van a considerar los dos últimos aspectos, debido a que el primero se discutirá en el siguiente capítulo.

En la Figura 4-2 se ilustra la variación en la capacidad de adsorción determinada a partir del modelo de Sips en relación con el peso molecular y la solubilidad de los parabenos. Como se mencionó previamente la adsorción de los parabenos aumenta en el orden MP < EP < PP < BP, que se correlaciona bien con el aumento en el peso molecular. La regla de Traube establece la relación existente entre la adsorción en solución acuosa y el aumento en una serie homóloga que a la vez sigue la misma tendencia con el aumento en el coeficiente de partición ($\log K_{ow}$), siendo un parámetro relacionado con la hidrofobicidad de los parabenos. Esto se debe a que los parabenos pueden formar enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua en la solución, pero a medida que aumenta el tamaño de la molécula de parabeno se aumenta su hidrofobicidad, lo que genera la repulsión del agua, pero favorece las interacciones de tipo dispersivo entre los electrones π del anillo aromático del parabeno y los de la estructura aromática del carbón activado [207]. Estos resultados están de acuerdo con otros estudios de adsorción de parabenos en diversos adsorbentes [72,74,210].

La regla de Lundelius establece una dependencia inversa entre el grado de adsorción de un adsorbato y su solubilidad en el solvente. Esto puede explicarse si se tiene en cuenta que el enlace físico entre el parabeno y el agua debe romperse para lograr la adsorción sobre el carbón activado y cuanto mayor es la solubilidad de un compuesto en agua, más

fuerte es el enlace formado entre estos. Como se evidencia también en la Figura 4-2 la solubilidad disminuye con el aumento de la longitud de la cadena alifática en los parabenos siendo menor para el BP con 4 átomos de carbono (207 mg.L^{-1}) y mayor para el MP con un átomo de carbono (2500 mg.L^{-1}), por lo que la interacción BP-carbón activado será más fuerte que la interacción BP-agua en todos los carbones activados, lo que indica que la adsorción será inducida por la baja afinidad del adsorbato por el solvente y explica la menor capacidad de adsorción para el MP.

Figura 4-2: Variación en la capacidad de adsorción en relación con las propiedades de los parabenos (los símbolos rellenos representan la relación con el peso molecular y los vacíos con la solubilidad).



Por otro lado, la adsorción en fase acuosa a menudo se rige por las propiedades electrostáticas tanto del adsorbente como del adsorbato que se ven influenciadas por el pH de la solución. El carbón activado debido a su carácter anfótero, al estar en contacto con una solución acuosa a un pH determinado puede generar cargas producto de la disociación de los grupos superficiales presentes en el sólido. El pH en el punto de carga cero (pH_{PCC}) establece la carga eléctrica que presentarán los grupos funcionales superficiales capaces de ionizarse con lo cual es posible conocer la carga del adsorbente a distintos valores de pH [156]. Cuando $\text{pH}_{\text{eq}} = \text{pH}_{\text{PCC}}$ la superficie del carbón activado es neutra, cuando $\text{pH}_{\text{eq}} > \text{pH}_{\text{PCC}}$, la carga del carbón activado es negativa por la desprotonación de grupos funcionales como los fenoles y los ácidos carboxílicos, por el contrario, cuando $\text{pH}_{\text{eq}} < \text{pH}_{\text{PCC}}$ la carga del sólido es positiva debido a la protonación de grupos funcionales como las aminas.

Los valores de pK_a de los parabenos permiten determinar la proporción o fracción de las especies ionizadas bajo la condición de pH. El porcentaje de ionización (ϕ) en solución se

puede calcular mediante ecuación (4.1), derivada de la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

$$\varphi = \frac{1}{1 + 10^{(pK_a - pH)}} * 100 \quad (4.1)$$

En la Tabla 4-2 se presentan los porcentajes de ionización de los parabenos en función del pH en el equilibrio. Es posible observar que en todos los casos se presentó muy poca variación del pH durante la adsorción y la diferencia entre las muestras tampoco es significativa, encontrándose valores entre 7,03 y 7,52. Los valores de pH_{PCC} de los carbones activados se encuentran entre 8,64 y 9,52 por lo que al relacionar estos valores con los de pH en el equilibrio se establece que la superficie de los carbones activados presenta carga positiva. Según Marsh y col. [85] aunque el origen de la carga positiva es incierto se ha asociado a complejos superficiales oxigenados de carácter básico como las pironas o los cromenos, así como a la existencia de regiones con electrones π en los planos basales grafénicos que actúan como bases de Lewis los cuales son capaces de aceptar protones de la solución dejando una superficie cargada positivamente.

Tabla 4-2: Porcentajes de ionización de los parabenos en solución acuosa en función del pH de equilibrio.

Solutos		GCP	GC1-1173	GC2-1173	GM1-1173	GM2-1173	pH _{inicial}
MP	pH _{eq}	7,03	7,37	7,33	7,08	7,45	7,25
	% ionizado	6,3	14,5	11,9	7,8	14,5	9,7
	% no ionizado	93,7	85,5	88,1	92,2	85,5	90,3
EP	pH _{eq}	7,29	7,27	7,31	7,24	7,38	7,09
	% ionizado	10,7	10,7	10,7	8,7	13,2	7,0
	% no ionizado	89,3	89,3	89,3	91,3	86,8	93,0
PP	pH _{eq}	7,24	7,37	7,52	7,20	7,51	7,12
	% ionizado	6,6	10,1	12,4	6,6	12,4	5,3
	% no ionizado	93,4	89,9	87,6	93,4	87,6	94,7
BP	pH _{eq}	7,30	7,33	7,42	7,3	7,49	7,15
	% ionizado	6,0	6,0	7,8	6,0	9,7	5,1
	% no ionizado	94,0	94,0	92,2	94,0	90,3	94,9

Las desviaciones estándar para las medidas de pH son menores a $\pm 0,22$

Por su parte los valores de pK_a de los parabenos se encuentran entre 8,17 y 8,47 por lo que al inicio y durante el proceso de adsorción, la mayor proporción de los parabenos en solución se encuentran no ionizados (> 86%) así que el porcentaje de compuesto ionizado es menor al 14% en su forma fenolato. En el caso del BP que en su forma protonada representa más del 90%, mientras que en su forma desprotonada representa menos del 10%, sugiere que la adsorción está más condicionada por la formación de interacciones dispersivas tipo π - π , que por las interacciones electrostáticas específicas con la especie ionizada. Mientras que el caso del MP el porcentaje de moléculas sin disociar es mayor al

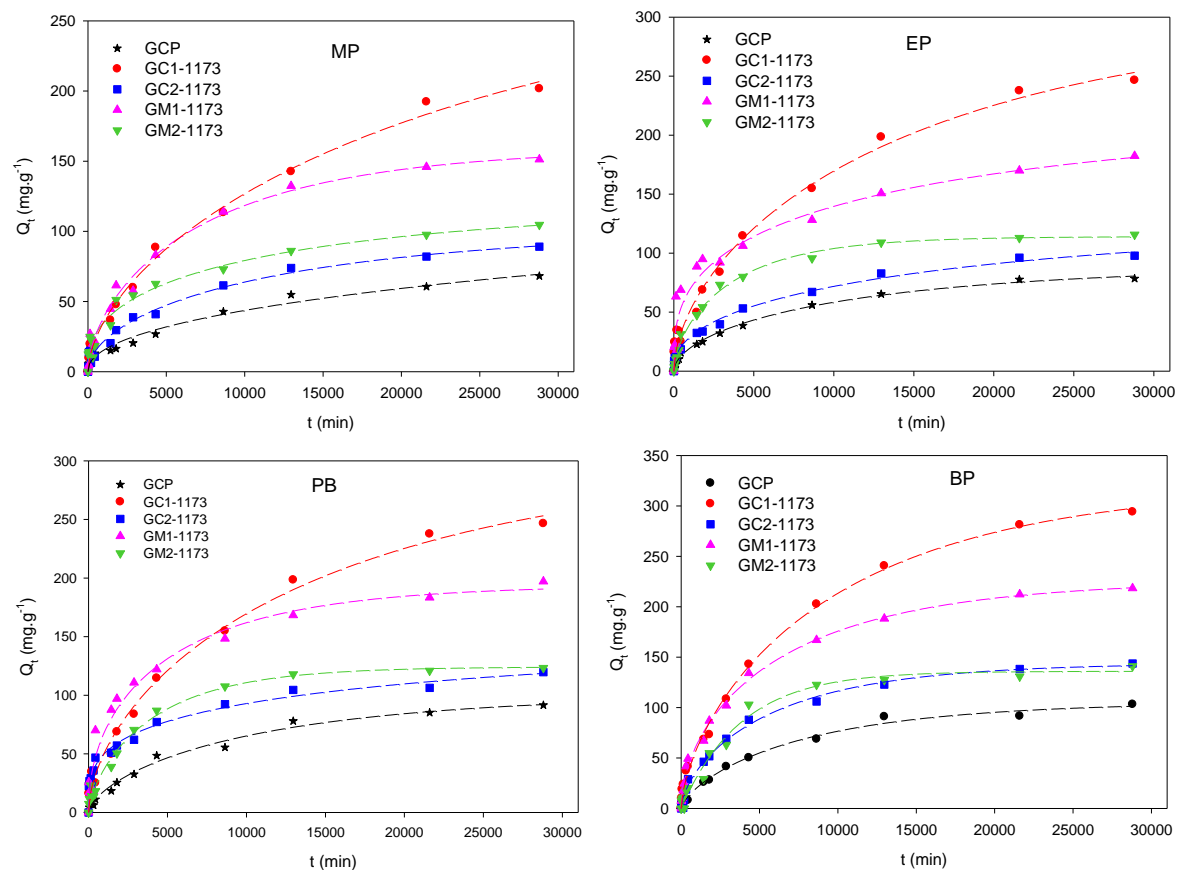
12%, por lo que pueden formar interacciones específicas con los grupos superficiales presentes en GC1-1173, GC2-1173 y GM2-1173, que contribuyen al proceso de adsorción favorecido principalmente por las interacciones dispersivas.

4.2 Cinética del proceso de adsorción

El estudio cinético es un aspecto importante del proceso de adsorción de los parabenos ya que permite establecer el tiempo en que se alcanza el equilibrio, además de investigar el mecanismo de adsorción y las etapas de control de la velocidad de un sistema parabeno-carbón activado dado.

En la Figura 4-3 se presentan las curvas obtenidas de la adsorción de los cuatro parabenos (las líneas punteadas muestran el mejor ajuste de los modelos cinéticos), donde se muestra que inicialmente hay una rápida adsorción seguida de una disminución hasta alcanzar el equilibrio. Esto puede explicarse porque inicialmente hay alta disponibilidad de los sitios activos durante las etapas tempranas del proceso de adsorción. Con la evolución del proceso, la competencia entre las moléculas de parabeno y las de agua por estos sitios activos retarda el proceso de adsorción. De igual forma en algunos estudios se ha informado que la adsorción de moléculas más grandes sobre carbones activados puede requerir tiempos de equilibrio más largos (varios días o semanas) que los habitualmente obtenidos (horas o pocos días), como se menciona en un estudio realizado con MP donde se reporta un tiempo de equilibrio de 10 días [80] u otros estudios llevados a cabo con varios contaminantes emergentes y compuestos fenólicos [208,211,212] que pueden tomar hasta 15 días. Esta diferencia se atribuye a los diferentes mecanismos de adsorción de estos adsorbentes. El llenado de poros es el mecanismo de adsorción más común para los adsorbentes porosos, junto con varias otras interacciones (es decir, atracción electrostática, enlaces de hidrógeno, precipitación superficial, interacción π - π , interacción n - π e intercambio de cationes) que dependen de las características de los adsorbentes y adsorbatos [213].

Por otro lado, es importante considerar que los carbones activados preparados y utilizados en este estudio son principalmente microporosos y la tendencia con todos los solutos es de obtener una mayor adsorción en el orden GC1-1173 > GM1-1173, los cuales presentan la mayor microporosidad con respecto a GC2-1173, GM2-1173 y GCP lo que influye en la cinética de adsorción. Si bien los cuatro parabenos podrían acceder a los microporos, es probable que la obstrucción por “cúmulos” de agua afecte la orientación de las moléculas para alcanzar los sitios activos, dando como resultado una difusión restrictiva, que se haría más evidente al disminuir la microporosidad.

Figura 4-3: Cinéticas del proceso de adsorción de parabenos a 291 ± 1 K.

El argumento principal cuando se busca plantear un mecanismo a partir de datos cinéticos es seleccionar un modelo matemático que no solo tenga un buen ajuste de los datos sino que la interpretación de los parámetros sea consistente, razonable y permita comprender los aspectos moleculares asociados con el mecanismo de adsorción. Por lo tanto, para identificar el mecanismo de adsorción se examinaron varios modelos para analizar su conveniencia y consistencia con los datos experimentales entre los que se encuentran pseudo primer orden (PPO), pseudo-segundo orden (PSO), Elovich, Avrami y difusión intrapartícula. En las Tablas 4-3 y 4-4 se resumen los parámetros cinéticos obtenidos.

Tabla 4-3: Parámetros de ajuste a los modelos cinéticos de los carbones activados a 1173 K.

Modelo	Parámetro	GCP			
		MP	EP	PP	BP
PPO	$Q_e \times 10^5 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	3,99	4,08	5,65	5,04
	$k_1 \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	1,62	1,86	1,57	1,89
	r^2	0,965	0,967	0,971	0,981
PSO	$Q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	80,4	91,3	110,2	116,2
	$k_2 \times 10^{-6} \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	1,99	2,24	1,44	1,67
	r^2	0,971	0,978	0,977	0,990
Elovich	$a \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	0,13	0,17	0,16	0,18
	$b \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$	0,11	0,09	0,078	0,07
	r^2	0,820	0,876	0,853	0,869
Avrami	$Q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	75,1	89,4	100,9	105,3
	$k_{av} \times 10^{-5} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0093	6,04	6,96	8,89
	n_{av}	0,21	0,54	0,63	0,64
	r^2	0,978	0,995	0,983	0,992

Modelo	Parámetro	GC1-1173			
		MP	EP	PP	BP
PPO	$Q_e \times 10^6 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	1,92	1,72	1,52	1,82
	$k_1 \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	1,08	1,42	1,68	1,59
	r^2	0,977	0,971	0,951	0,985
PSO	$Q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	271,8	306,8	310,2	358,5
	$k_2 \times 10^{-7} \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	3,59	4,58	5,81	4,42
	r^2	0,982	0,977	0,962	0,990
Elovich	$a \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	0,29	0,46	0,62	0,51
	$b \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$	0,037	0,03	0,029	0,02
	r^2	0,816	0,828	0,852	0,859
Avrami	$Q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	283,4	305,2	351,6	321,9
	$k_{av} \times 10^{-5} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	3,19	4,44	3,02	7,53
	n_{av}	0,62	0,57	0,48	0,65
	r^2	0,990	0,990	0,991	0,997

Modelo	Parámetro	GC2-1173			
		MP	EP	PP	BP
PPO	$Q_e \times 10^5 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	4,59	4,33	2,07	5,35
	$k_1 \times 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	1,84	2,14	4,95	2,51
	r^2	0,956	0,931	0,798	0,982
PSO	$Q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	101,9	108,2	107,6	158,0
	$k_2 \times 10^{-6} \text{ (g.mg}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	1,93	2,35	8,69	1,80
	r^2	0,966	0,951	0,867	0,993
Elovich	$a \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	0,20	0,28	0,90	0,28
	$b \text{ (g.mg}^{-1}\text{)}$	0,084	0,08	0,071	0,05
	r^2	0,851	0,884	0,925	0,920
Avrami	$Q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	102,1	128,3	147,7	144,1
	$k_{av} \times 10^{-5} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	5,24	2,93	2,12	1,26
	n_{av}	0,52	0,42	0,28	0,64
	r^2	0,983	0,993	0,983	0,994

Modelo	Parámetro	GM1-1173			
		MP	EP	PP	BP
PPO	$Q_e \times 10^5 (\text{mg.g}^{-1})$	6,75	3,14	4,19	7,75
	$k_1 \times 10^{-4} (\text{min}^{-1})$	2,15	4,88	4,14	2,64
	r^2	0,970	0,828	0,933	0,970
PSO	$Q_e (\text{mg.g}^{-1})$	171,9	167,6	194,0	237,3
	$k_2 \times 10^{-6} (\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	1,40	4,30	2,79	1,32
	r^2	0,979	0,883	0,961	0,984
Elovich	$a (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,32	0,85	0,63	0,52
	$b (\text{g.mg}^{-1})$	0,045	0,04	0,036	0,03
	r^2	0,899	0,900	0,918	0,929
Avrami	$Q_e (\text{mg.g}^{-1})$	159,5	216,3	194,4	225,9
	$k_{av} \times 10^{-5} (\text{min}^{-1})$	9,14	3,01	11,4	9,89
	n_{av}	0,58	0,32	0,47	0,54
	r^2	0,989	0,945	0,971	0,996

Modelo	Parámetro	GM2-1173			
		MP	EP	PP	BP
PPO	$Q_e \times 10^5 (\text{mg.g}^{-1})$	2,81	2,84	4,00	5,13
	$k_1 \times 10^{-4} (\text{min}^{-1})$	3,29	3,84	3,02	2,59
	r^2	0,901	0,981	0,981	0,982
PSO	$Q_e (\text{mg.g}^{-1})$	105,1	122,7	138,9	161,0
	$k_2 \times 10^{-6} (\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	3,91	3,97	2,54	1,73
	r^2	0,930	0,994	0,982	0,977
Elovich	$a (\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,38	0,31	0,33	0,28
	$b (\text{g.mg}^{-1})$	0,074	0,05	0,053	0,05
	r^2	0,889	0,952	0,900	0,872
Avrami	$Q_e (\text{mg.g}^{-1})$	119,6	114,0	124,2	136,0
	$k_{av} \times 10^{-4} (\text{min}^{-1})$	0,42	1,96	1,87	2,57
	n_{av}	0,39	0,61	0,68	0,99
	r^2	0,972	0,995	0,989	0,982

De la Tabla 4-3, resulta que los coeficientes de correlación para el modelo de PPO que van de 0,90 a 0,98 (con algunas excepciones en GC2-1173 y GM1-1173) son lo suficientemente altos en cada parabeno para considerar el modelo, aunque los valores calculados de Q_e difieren en gran medida (el orden de magnitud cambia por un factor 10^4) de los valores experimentales respectivos. Por lo que basado en esta última observación se concluye que el modelo no es apropiado para describir el proceso de adsorción de los parabenos por los carbones activados, incluso si los valores de los coeficientes de correlación son altos.

En relación con el modelo de PSO al hacer la evaluación de los coeficientes de correlación y los valores estimados de Q_e se evidencia una mejor descripción del proceso a través de este modelo. Por lo tanto, se puede inferir que el paso limitante de la velocidad puede ser la quimisorción promovido por cualquiera de las fuerzas de valencia, a través del intercambio de electrones entre adsorbato y adsorbente o por fuerzas covalentes, a través de la compartición de electrones entre las partes involucradas [214]. Sin embargo las constantes de velocidad obtenidas con este modelo no presentan relación con los parámetros texturales y químicos de los carbones, por lo que no es posible asegurar que el mecanismo de adsorción está determinado por la adsorción química.

Por su parte la ecuación de Elovich es también aplicable a una cinética de segundo orden y es particularmente adecuada para describir la adsorción en superficies altamente heterogéneas que involucra la variación de la energía de quimisorción con respecto a la cantidad de superficie recubierta [97]. No obstante de todos los modelos cinéticos el de Elovich presentó la menor correlación con los datos experimentales por lo que las consideraciones del modelo no serán tenidas en cuenta para el planteamiento del mecanismo de adsorción de los parabenos.

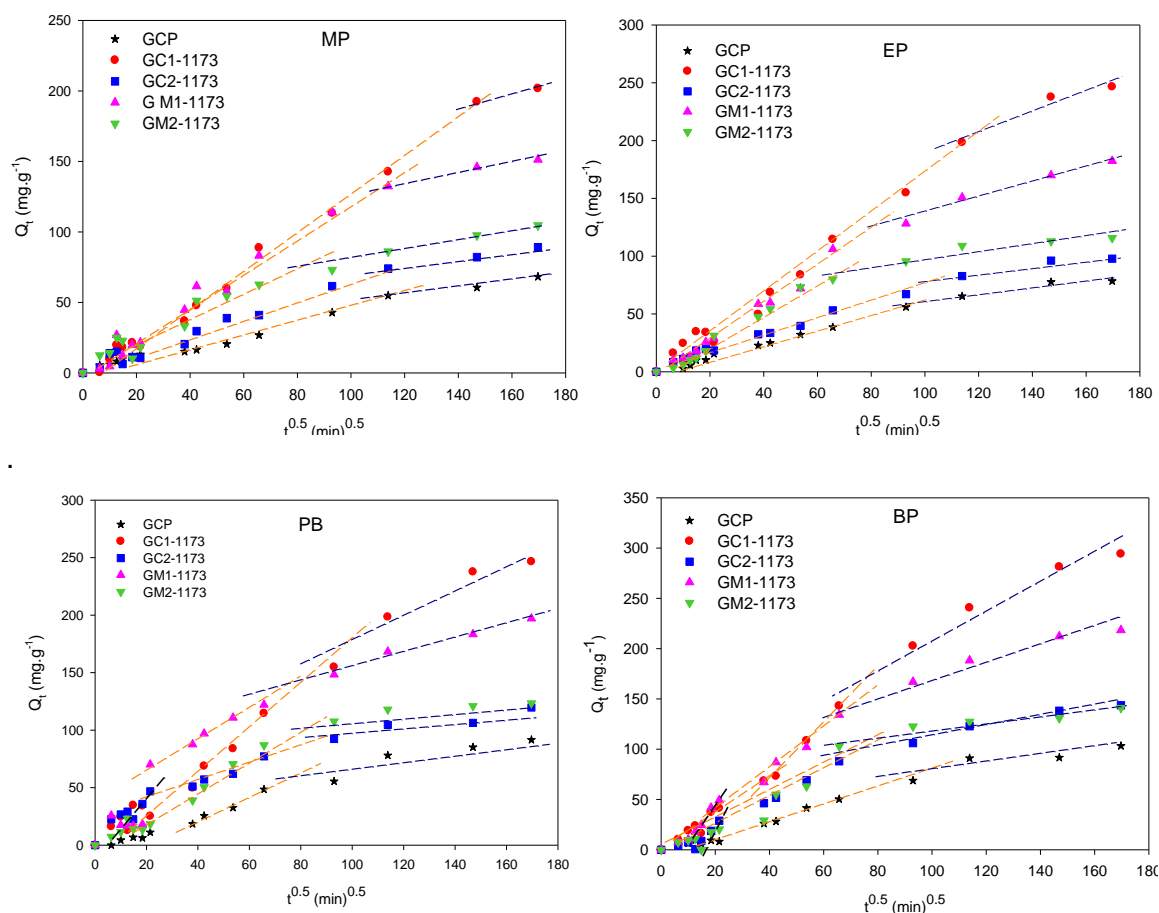
Con respecto al modelo de Avrami, se evidencia que el mejor ajuste se encontró para este modelo con coeficientes de correlación entre 0,94 y 0,99. Los valores de Q_e son similares a los obtenidos con el modelo PSO y presentan menores variaciones respecto a los valores obtenidos de las isotermas de adsorción que con el modelo PPO. Es interesante observar que en todos los carbones los valores de n_{AV} fueron menores a 1, lo que se ha asociado con una elevada homogeneidad (lo que está de acuerdo con el ajuste al modelo de Langmuir) que se caracteriza por una alta contribución de microporos ($V_o/V_T > 90\%$, Tabla 3-2) [215], lo que podría promover una adsorción más homogénea de las moléculas de parabenos, relacionada a la vez con el carácter dispersivo de las interacciones analizado anteriormente. La aplicación del modelo de Avrami en algunos estudios cinéticos [216,217] está relacionada con la posibilidad de obtener el orden de reacción (a través del parámetro n_{AV}) que al ser un valor fraccionario ha sido asociado con los posibles cambios del mecanismo de adsorción que tiene lugar durante el proceso de adsorción. En lugar de seguir solo un orden cinético entero, el mecanismo de adsorción podría seguir múltiples órdenes cinéticos que cambian durante el contacto entre el adsorbato y el adsorbente.

No obstante, según lo menciona Oladoja [218] la principal debilidad del modelo de Avrami incluye la dificultad de asignar un significado físico a los parámetros cinéticos fraccionales de Avrami. Aunque k_{AV} a menudo se denomina constante de velocidad, no lo es, ya que no está definida por una ecuación química específica, es solo una constante dependiente del cambio de temperatura y dado que las cinéticas se realizaron a una temperatura fija, los valores obtenidos no pueden relacionarse con algún otro cambio en el sistema. Por otro lado los valores de n_{AV} , que han sido atribuidos al orden cinético múltiple del proceso de adsorción deben ser considerados cuidadosamente, debido a que la base teórica de la ecuación cinética de Avrami no tiene correlación con un mecanismo propuesto de interacciones adsorbato-adsorbente por lo que se cree que está relacionado con la dimensionalidad de la nucleación en el crecimiento cristalino [103].

Como se mencionó en la sección 1.3.4, un proceso típico de adsorción líquido/sólido podría describirse en una serie de pasos que incluyen procesos de transporte de masa, por ejemplo, transferencia externa de masa, difusión de solutos a través de la película líquida que rodea la partícula (difusión externa o en película) y difusión de solutos a través de la matriz adsorbente del carbón activado (difusión intrapartícula), además del proceso de adsorción propiamente dicho. Con el fin de obtener información sobre el mecanismo y el paso de control de la velocidad que afecta la cinética de adsorción es necesario ajustar los

datos experimentales al modelo de difusión intrapartícula, los cuales se presentan en la Figura 4-4.

Figura 4-4: Ajuste de los datos cinéticos al modelo de difusión intrapartícula.



El efecto de la difusión intrapartícula se puede evaluar en función de las curvas presentadas en la Figura 4-4. Las gráficas presentan características generales similares, una pequeña porción curva inicial seguida de una porción lineal y luego una meseta. Esta multilinearidad significa que la difusión intrapartícula está involucrada en el proceso pero no es el único paso limitante de la velocidad de adsorción por lo que más pasos pueden estar gobernando el proceso. En estas se evidencia el cruce de los segmentos lineales a tiempos bajos y altos que producen el cambio gradual de la pendiente. Este cambio a su vez conduce a la variación en la constante de velocidad de cada tramo, lo que indica que el proceso se va haciendo más lento a medida que avanza y por lo tanto condiciona la adsorción por etapas. Este tipo de comportamiento también se ha atribuido a la difusión en poros de diferentes tamaños [219].

La parte inicial de las curvas (a tiempos bajos) es atribuida usualmente a la difusión en la fase líquida que incluye la difusión de la capa límite de las moléculas de soluto y la difusión de las moléculas de soluto a la superficie externa del adsorbente, esta etapa es usualmente

la más rápida, aunque hacer una interpretación de este primer segmento en las gráficas se complica por la dispersión posiblemente debida al error fotométrico a bajas concentraciones. Luego de la transferencia externa y saturación de la superficie, las moléculas de los parabenos ingresan al interior de las partículas del adsorbente por difusión a través de los poros de mayor tamaño, constituyendo el primer tramo lineal (líneas color naranja). En el segundo tramo a tiempos altos (líneas color azul oscuro), es posible advertir una migración más lenta de las moléculas de los parabenos hasta los sitios menos accesibles, es decir los poros más pequeños dentro de los carbones, lo que se puede considerar como difusión interna o superficial.

Al comparar la adsorción del MP y BP se notan algunos cambios en cuanto a estos tramos. En la gráfica del BP se observa que inicialmente las moléculas de este parabeno ingresan por los poros de mayor tamaño (macroporos y mesoporos) que hay en la superficie donde se presentan menos restricciones durante el ingreso y en consecuencia adquieren una mayor velocidad. A medida que se ocupan los poros más grandes el proceso difusivo a nivel de los microporos se empieza a hacer cada vez más lento por efecto de las restricciones difusivas en estos poros, sin embargo con el tiempo suficiente se producen más interacciones donde empieza a prevalecer la fisisorción a medida que las moléculas se difunden en la red porosa. En el caso del MP se presenta menos restricciones por lo que la difusión de poro presenta comportamiento más monótono con una tendencia casi lineal en todo el intervalo de tiempo hasta que ocurre la adsorción. En la Tabla 4-4 se presentan los parámetros de ajuste al modelo de difusión intrapartícula con los respectivos coeficientes de correlación que corresponden a todo el intervalo de tiempo.

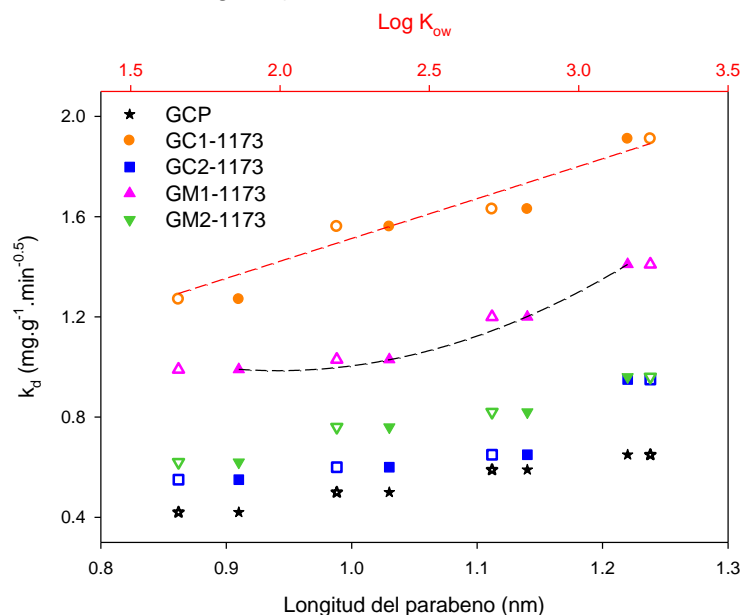
Tabla 4-4: Parámetros de ajuste al modelo de difusión intrapartícula de los carbones activados a 1173 K.

Soluto	Parámetro	GCP	GC1-1173	GC2-1173	GM1-1173	GM2-1173
MP	k_d ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$)	0,42	1,27	0,55	0,99	0,62
	c (mg.g^{-1})	11,72	-3,14	3,46	5,55	11,29
	r^2	0,970	0,993	0,972	0,957	0,940
EP	k_d ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$)	0,50	1,56	0,60	1,03	0,76
	c (mg.g^{-1})	2,72	3,16	7,10	2,62	10,11
	r^2	0,978	0,985	0,978	0,893	0,897
PP	k_d ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$)	0,59	1,63	0,65	1,20	0,82
	c (mg.g^{-1})	0,39	1,16	22,21	20,59	9,22
	r^2	0,971	0,985	0,922	0,904	0,909
BP	k_d ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$)	0,65	1,91	0,95	1,41	0,96
	c (mg.g^{-1})	1,12	1,47	4,56	12,64	4,36
	r^2	0,973	0,982	0,948	0,951	0,903

Al hacer un análisis cualitativo de las constantes de velocidad de cada etapa de difusión, se puede afirmar que la difusión de poro es más rápida que la difusión superficial donde se da la formación de las interacciones adsorbato-adsorbente, por lo tanto este es el paso limitante del proceso de adsorción. Asociando la constante de velocidad (k_d) con las características fisicoquímicas de los parabenos (Tabla 4-4) que se presenta en la Figura

4-5 se encontró que la constante de velocidad se ve favorecida por el tamaño molecular de los parabenos, además factores como la hidrofobicidad representada por el $\text{Log } K_{ow}$ también influyen en la cinética por lo que una menor hidrofobicidad puede estar relacionada con una mayor interacción con el agua y por lo tanto un mayor grado de hidratación que puede dificultar la entrada en los poros más pequeños lo que evidencia que una baja difusión conduce a una menor adsorción.

Figura 4-5: Relación entre la constante de difusión con las características fisicoquímicas de los parabenos (los símbolos rellenos representan la relación con la longitud del parabeno y los vacíos con la $\text{Log } K_{ow}$).



En cuanto a los carbones activados se observa que la disminución en la concentración del impregnante aumenta la velocidad del proceso lo que se relaciona con la distribución de tamaño de poro más amplia que desarrollaron estas muestras particularmente GC1-1173 donde los mesoporos en la región de 2-3 nm (Figura 3-3) pueden también condicionar la adsorción de moléculas de mayor tamaño lo que se traduce en una mayor capacidad de adsorción. Por otro lado se evidencia que el efecto del aumento en la concentración disminuye la adsorción para cualquier tiempo que se estudió en la cinética.

Es importante mencionar que aunque no es posible elucidar totalmente los mecanismos de adsorción implicados en los sistemas, sí es posible sugerir los mecanismos limitantes de la cinética. Por lo tanto basados en los resultados obtenidos, se puede presumir que la adsorción de parabenos corresponde a mecanismos mezclados de adsorción química y difusión intrapartícula, aunque se muestra la prevalencia de fisisorción. Este comportamiento está de acuerdo con lo reportado por Chen y col. [74] en su estudio de adsorción de parabenos sobre nanopartículas magnéticas con grupo fenilo y por Forte y col. [214] utilizando pellets de poliacrilonitrilo para la adsorción de MP.

4.3 Efecto de la temperatura en la adsorción de parabenos

Con el fin de evidenciar el efecto del cambio de temperatura en la adsorción de los parabenos se realizaron las isotermas de adsorción a 281 ± 1 K. En la Tabla 4-5 se presentan los parámetros de ajuste de los modelos de Freundlich y Sips de los datos experimentales. Se escogieron estos modelos porque además de presentar adecuados coeficientes de correlación sus parámetros son dependientes de la temperatura.

Tabla 4-5: Parámetros de ajuste a los modelos de Freundlich y Sips a 281 ± 1 K.

Muestra	Parámetro	MP	EP	PP	BP
GCP	$K_F (mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$	4,8	6,8	8,3	10,3
	n_F	2,2	2,4	2,5	2,6
	r^2	0,983	0,984	0,986	0,992
	$Q_{ms} ((mg.g^{-1}))$	61,1	71,0	92,9	104,5
	$K_S (L.mg^{-1})$	0,018	0,032	0,043	0,050
	n_S	1,0	1,1	1,3	1,4
	r^2	0,979	0,996	0,992	0,997
GC1-1173	$K_F (mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$	33,2	45,9	56,6	91,0
	n_F	3,0	3,5	3,7	5,4
	r^2	0,940	0,951	0,936	0,887
	$Q_{ms} ((mg.g^{-1}))$	160,6	183,7	191,9	207,8
	$K_S (L.mg^{-1})$	0,014	0,11	0,076	0,013
	n_S	0,60	1,0	0,67	0,39
	r^2	0,997	0,984	0,996	0,998
GC2-1173	$K_F (mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$	8,3	19,8	12,9	32,4
	n_F	2,3	3,3	2,5	4,0
	r^2	0,941	0,935	0,908	0,969
	$Q_{ms} ((mg.g^{-1}))$	79,4	90,2	95,6	111,1
	$K_S (L.mg^{-1})$	6,4E-3	0,014	2,0E-3	7,2E-3
	n_S	0,71	0,66	0,52	0,56
	r^2	0,982	0,983	0,991	0,999
GM1-1173	$K_F (mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$	58,7	24,1	55,2	72,1
	n_F	4,7	2,9	4,1	4,8
	r^2	0,913	0,975	0,902	0,927
	$Q_{ms} ((mg.g^{-1}))$	155,0	154,6	176,0	193,5
	$K_S (L.mg^{-1})$	0,077	0,052	0,025	0,10
	n_S	0,61	1,1	0,65	0,80
	r^2	0,985	0,987	0,969	0,988
GM2-1173	$K_F (mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$	11,8	18,6	22,9	42,3
	n_F	3,3	3,7	3,6	5,2
	r^2	0,860	0,921	0,964	0,93
	$Q_{ms} ((mg.g^{-1}))$	75,3	81,8	95,2	106,7
	$K_S (L.mg^{-1})$	4,8E-4	0,012	0,056	2,2E-3
	n_S	0,40	0,65	0,92	0,42
	r^2	0,972	0,966	0,995	0,994

Para visualizar mejor el efecto de la temperatura en la adsorción de los parabenos en la Figura 4-6 se correlacionaron los parámetros obtenidos del ajuste a los modelos tomando

como ejemplo el carbón GC1-1173, cuyo análisis es extrapolable a los otros carbones dado que presentan un comportamiento similar.

Figura 4-6: Efecto del cambio de temperatura en la adsorción de los parabenos sobre el carbón activado GC1-1173.

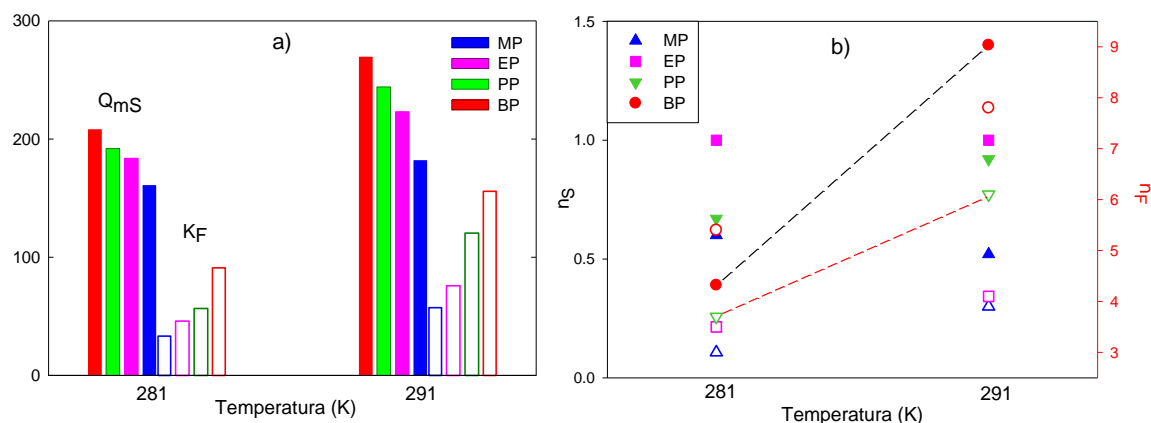
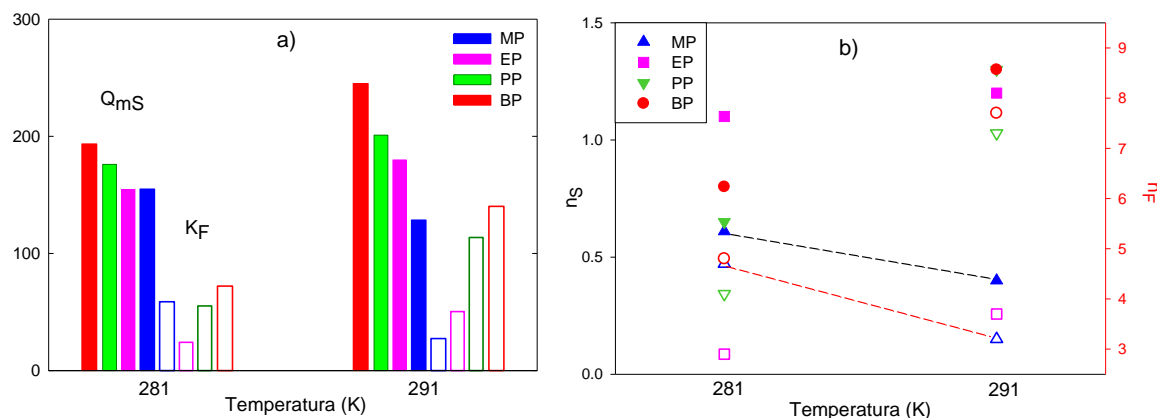


Figura 4-7: Efecto del cambio de temperatura en la adsorción de los parabenos sobre el carbón activado GM1-1173.



Se puede observar en la Figura 4-6a que la disminución de la temperatura reduce la capacidad de adsorción (Q_{mS}) indicando la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción de los parabenos sobre los carbones activados obtenidos en este estudio, excepto en GM1-1173 con el MP (ver Figura 4-7a) que a diferencia de los otros parabenos presentó una mayor adsorción con la reducción de la temperatura lo cual señala el carácter exotérmico de la adsorción en este sistema.

El comportamiento generalizado de la adsorción en los sistemas parabeno-carbón activado (excluyendo a GM1-1173 con MP) se puede explicar teniendo en cuenta que el principal efecto de la temperatura es la influencia sobre la velocidad de difusión de las moléculas de adsorbato a través de los poros internos del adsorbente. Por lo que un aumento de la

temperatura incrementa la velocidad de difusión de las moléculas de parabeno a través de los poros del carbón activado, debido a la disminución de la viscosidad de la solución y a la hinchazón de la estructura porosa del adsorbente [220]. También se ha relacionado con el debilitamiento de los enlaces de hidrógeno formados entre las moléculas de agua y el soluto y/o adsorbente, por lo tanto, el aumento de la temperatura favorece la deshidratación de las moléculas de parabeno, lo que las hace más planas y les da un mayor acceso a la microporosidad [221]. De este modo los enlaces de hidrógeno formados entre el soluto y el solvente a baja temperatura pueden modificar la forma y el tamaño de las moléculas, lo que impide que el adsorbato acceda a los microporos del adsorbente.

En cuanto a la constante K_F se observa el incremento de los valores a medida que el tamaño molecular aumenta y disminuye cuando la temperatura decrece, por lo que es consistente con la tendencia de adsorción debido a que esta constante es un indicador aproximado de la capacidad de adsorción, por lo tanto el tamaño molecular y la hidrofobicidad son determinantes en el proceso de adsorción como previamente se discutió.

Con respecto a la heterogeneidad del sistema y la favorabilidad del proceso dadas por los parámetros n_S y n_F respectivamente (Figura 4-6b y Figura 4-7b) se observa que la heterogeneidad energética del sistema aumenta con el incremento de la temperatura para los parabenos de mayor tamaño, en tanto que tiende a disminuir para los más pequeños. En cuanto a la constante n_F relacionada con la viabilidad del proceso se evidencia la dependencia de este parámetro con la temperatura así como del tamaño del parabeno. No obstante esto no se cumple para el MP con GM1-1173, donde se evidencia que el proceso se desfavorece con el aumento de la temperatura. Con el fin de considerar este comportamiento y en general del proceso de adsorción a continuación se realiza el análisis termodinámico de la adsorción de los parabenos.

4.4 Análisis termodinámico de la adsorción de parabenos desde solución acuosa

El proceso de adsorción que ocurre en la interfase sólido-líquido generalmente es más complejo que el que ocurre en la interfase sólido-gas, debido a la adsorción competitiva entre al menos dos componentes (soluto y solvente) [173]. La determinación y el análisis de los parámetros termodinámicos permiten estimar la factibilidad del proceso de adsorción de los parabenos sobre los carbones activados, así como el efecto de la temperatura sobre los sistemas estudiados.

4.4.1 Calorimetría de inmersión en las soluciones de parabenos

Específicamente en el proceso de adsorción la determinación de la entalpía representa el cambio total de la energía liberada o adsorbida en el curso del proceso. En un sistema de adsorción que involucra un adsorbato (parabeno), un solvente (agua) y un adsorbente (carbón activado), la entalpía de inmersión (ΔH_{imm}) corresponde al resultado de la energía total producida por las interacciones entre el parabeno-carbón activado (ΔH_{PB-CAG}), solvente-carbón activado ($\Delta H_{solv-CAG}$), parabeno-solvente ($\Delta H_{PB-solv}$), parabeno-parabeno (ΔH_{PB-PB}) y solvente-solvente ($\Delta H_{solv-solv}$). Dada la baja solubilidad de los parabenos en agua, las interacciones parabeno-solvente se consideran lo suficientemente pequeñas por lo que son despreciadas, por otro lado las interacciones parabeno-parabeno aunque no son despreciables pueden considerarse bajas debido a la cantidad de solvente presente en las soluciones de estudio. La ecuación (4.2) describe la entalpía de inmersión en términos de las interacciones que ocurren en el sistema [209].

$$\Delta H_{imm} = \Delta H_{PB-CAG} + \Delta H_{solv-CAG} + \Delta H_{PB-solv} + \Delta H_{PB-PB} + \Delta H_{solv-solv} \quad (4.2)$$

De este modo la entalpía de inmersión puede ser usada para evaluar el grado y la naturaleza de la interacción en la interfase sólido-líquido, proporcionando información útil que permite establecer la magnitud de la interacción en procesos como la adsorción.

En la Tabla 4-6 se resumen los resultados derivados de las calorimetrías de inmersión de los carbones activados en las soluciones de parabenos cuyas concentraciones corresponden a los respectivos puntos en las isotermas de adsorción (20 a 200 mg.L⁻¹, que en la Tabla 4-6 se indican en la parte superior). Los datos presentados corresponden a los promedios de tres a cuatro determinaciones.

Tabla 4-6: Entalpías de inmersión (J.g⁻¹) de los carbones activados en las soluciones de los parabenos (mg.L⁻¹).

GCP	$-\Delta H_{imm}$ 20	$-\Delta H_{imm}$ 50	$-\Delta H_{imm}$ 100	$-\Delta H_{imm}$ 150	$-\Delta H_{imm}$ 200
MP	18,35	17,63	11,79	7,01	8,25
EP	11,07	8,37	9,08	11,34	9,80
PP	9,16	6,13	8,79	9,28	6,13
BP	9,54	7,35	5,54	6,60	3,59

Desviaciones estándar entre 0,061-1,07 J.g⁻¹

GC1-1173	$-\Delta H_{imm}$ 20	$-\Delta H_{imm}$ 50	$-\Delta H_{imm}$ 100	$-\Delta H_{imm}$ 150	$-\Delta H_{imm}$ 200
MP	51,03	52,12	45,23	45,77	44,02
EP	35,17	25,87	26,15	29,61	22,52
PP	21,00	20,34	17,13	26,54	21,88
BP	18,51	16,89	13,44	16,87	17,61

Desviaciones estándar entre 0,068-1,66 J.g⁻¹

GC2-1173	$-\Delta H_{imm}$ 20	$-\Delta H_{imm}$ 50	$-\Delta H_{imm}$ 100	$-\Delta H_{imm}$ 150	$-\Delta H_{imm}$ 200
MP	19,41	17,57	22,52	17,50	13,52
EP	15,68	11,10	6,41	10,80	13,10
PP	11,64	9,80	10,61	12,61	8,54
BP	10,34	11,58	9,62	11,16	10,88

Desviaciones estándar entre 0,014-1,45 J.g⁻¹

GM1-1173	$-\Delta H_{imm}$ 20	$-\Delta H_{imm}$ 50	$-\Delta H_{imm}$ 100	$-\Delta H_{imm}$ 150	$-\Delta H_{imm}$ 200
MP	21,06	21,86	22,45	29,82	23,31
EP	14,76	12,66	7,90	18,33	17,28
PP	11,11	7,56	12,35	14,70	17,14
BP	7,08	12,92	14,89	14,10	15,30

Desviaciones estándar entre 0,017-2,07 J.g⁻¹

GM2-1173	$-\Delta H_{imm}$ 20	$-\Delta H_{imm}$ 50	$-\Delta H_{imm}$ 100	$-\Delta H_{imm}$ 150	$-\Delta H_{imm}$ 200
MP	7,38	12,32	17,78	8,88	6,48
EP	8,66	8,61	5,28	13,38	10,38
PP	7,57	6,62	10,87	10,85	6,85
BP	12,85	10,15	9,03	8,11	9,72

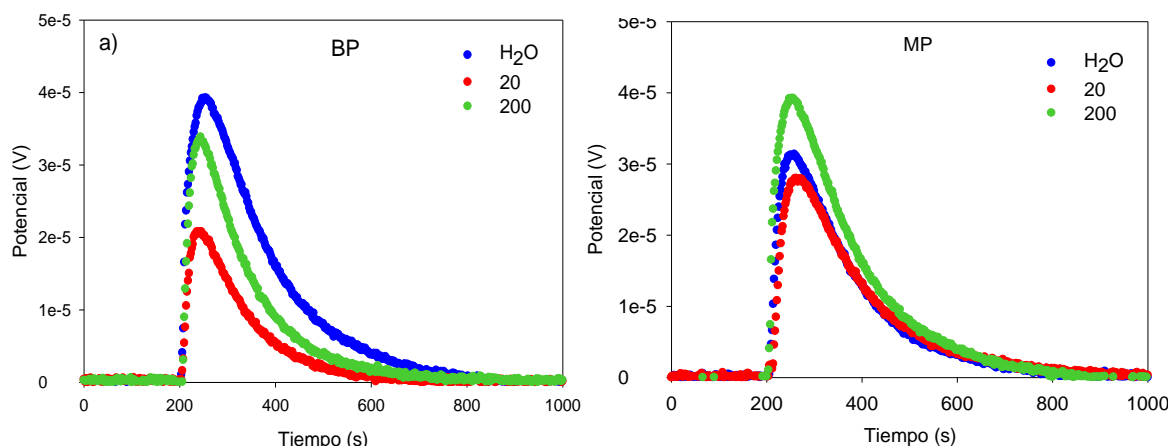
Desviaciones estándar entre 0,13-1,78 J.g⁻¹

Los valores obtenidos se encuentran entre -3,59 a -52,12 J.g⁻¹ por lo que corresponden a procesos exotérmicos del orden de la fisisorción, caracterizados por un ΔH negativo que implica la formación más que la ruptura de enlaces, lo que resulta en la liberación de energía adicional en forma de calor. Los resultados demuestran la tendencia de disminución en los valores de entalpía con el incremento de la concentración inicial de la solución y el tamaño del parabeno, lo que sugiere que la energía transferida en la forma de calor en cada sistema disminuye a medida que la superficie del adsorbente se satura con las moléculas de mayor tamaño [211].

Al comparar los valores anteriores con las entalpías de inmersión en agua (Tabla 3-5) que se encuentran entre -13,10 a -54,51 J.g⁻¹ se observa que las entalpías de inmersión en las soluciones son menores a las determinadas en el solvente, como se muestra en la Figura 4-8a para el carbón GM1-1173 con BP. Con los otros sistemas se presenta un comportamiento similar en orden creciente GM2-1173 < GCP < GC2-1173 < GM1-1173 < GC1-1173, el cual está relacionado con el contenido de grupos oxigenados de carácter ácido que favorecen la interacción con el agua como se mostró en la Figura 3-9. Por lo que este comportamiento también se puede asociar con el efecto de las interacciones solvente-adsorbente, a través de la formación de enlaces de hidrógeno entre el agua y los grupos superficiales que priman al comienzo de la adsorción y a bajas concentraciones pero que disminuyen con el incremento en la concentración de parabeno. Esto indica que en presencia de una mayor cantidad de moléculas de parabeno se reduce la adsorción competitiva con el solvente, lo que conduce a la disminución de las interacciones solvente-adsorbente y por lo tanto, supone que aumenta la afinidad del carbón activado por las moléculas de parabeno.

Por otra parte, en el carbón activado GM1-1173 el valor de entalpía de inmersión en MP a alta concentración es mayor al presentado para la inmersión en el solvente (Figura 4-8b), por lo que esta conducta indica una moderada afinidad entre el adsorbato y el adsorbente y por lo tanto se produce una fuerte competencia por los centros de adsorción con las moléculas del solvente.

Figura 4-8: Curvas calorimétricas de la inmersión del carbón activado GM1-1173 en agua y las soluciones de BP y MP a alta y baja concentración.



Estos resultados pueden asociarse con la correspondiente isoterma de adsorción presentada en la Figura 4-1 que muestra a diferencia de las otras una forma sigmoideal (tipo S según la clasificación de Giles) la cual es debida a la competencia entre el solvente y el MP por los sitios activos resultando en interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas. Esta suposición se refuerza por el mejor ajuste al modelo de Freundlich (Tabla 4-1) que sugiere una mayor heterogeneidad debida a posibles asociaciones adsorbato-adsorbato, además de las adsorbato-adsorbente.

4.4.2 Entalpía de interacción

El efecto calorimétrico de las interacciones específicas entre parabenos y carbones activados es difícil de analizar con la entalpía de inmersión debido a que tanto el adsorbato como el solvente están interactuando con la superficie del carbón activado y en consecuencia se presenta un intercambio global de energía en el sistema. La entalpía de interacción es un parámetro termodinámico que corresponde a la energía producida por interacciones específicas parabeno-carbón activado (ΔH_{PB-CAG}), despreciando el efecto de las interacciones solvente-solvente y soluto-soluto, así como las interacciones parabeno-solvente ($\Delta H_{PB-solv}$), dada la baja solubilidad de los parabenos en agua, la afinidad es menor [222]. Aplicando la ley de Hess, es posible calcular la entalpía de interacción (ΔH_{int}) para

todos los sistemas de adsorción a partir de la entalpía de inmersión en la solución de parabeno ($\Delta H_{\text{inm PB}}$) y la entalpía de inmersión en el solvente ($\Delta H_{\text{solv-CAG}} = \Delta H_{\text{solv}}$) como se presenta en la ecuación (4.3).

$$\Delta H_{\text{int}} = \Delta H_{\text{PB-CAG}} = \Delta H_{\text{inm PB}} - \Delta H_{\text{solv}} \quad (4.3)$$

Como se muestra en la Tabla 4-7 los cambios en la entalpía de interacción tienen valores positivos y negativos. Los valores positivos muestran la naturaleza endotérmica que domina el proceso de adsorción. Estos resultados pueden explicarse considerando que la adsorción desde solución acuosa es un proceso de desplazamiento que generalmente se asocia con la ruptura de interacciones, por lo que el carácter endotérmico es consistente con el requerimiento energético que se necesita para vencer las fuerzas de atracción solvente-carbón activado (interacciones hidrofóbicas) y generar el desplazamiento de las moléculas de agua de la superficie del carbón activado por parte del parabeno, permitiendo la formación de nuevas interacciones parabeno-carbón activado.

Tabla 4-7: Entalpías de interacción (J.g^{-1}) de los carbones activados en las soluciones de los parabenos (mg.L^{-1}).

GCP	$\Delta H_{\text{int}} 20$	$\Delta H_{\text{int}} 50$	$\Delta H_{\text{int}} 100$	$\Delta H_{\text{int}} 150$	$\Delta H_{\text{int}} 200$
MP	5,72	0,78	-4,68	4,22	6,62
EP	4,44	4,49	7,82	-0,28	2,72
PP	5,53	6,48	2,23	2,25	6,25
BP	0,25	2,95	4,07	4,99	3,38

GC1-1173	$\Delta H_{\text{int}} 20$	$\Delta H_{\text{int}} 50$	$\Delta H_{\text{int}} 100$	$\Delta H_{\text{int}} 150$	$\Delta H_{\text{int}} 200$
MP	3,48	2,39	9,28	8,74	10,49
EP	19,34	28,64	28,36	24,90	31,99
PP	33,51	34,17	37,38	27,97	32,63
BP	36,00	37,62	41,07	37,64	36,90

GC2-1173	$\Delta H_{\text{int}} 20$	$\Delta H_{\text{int}} 50$	$\Delta H_{\text{int}} 100$	$\Delta H_{\text{int}} 150$	$\Delta H_{\text{int}} 200$
MP	10,82	12,66	7,71	12,73	16,71
EP	14,55	19,13	23,82	19,43	17,13
PP	18,59	20,43	19,62	17,62	21,69
BP	19,89	18,65	20,61	19,07	19,35

GM1-1173	$\Delta H_{\text{int}} 20$	$\Delta H_{\text{int}} 50$	$\Delta H_{\text{int}} 100$	$\Delta H_{\text{int}} 150$	$\Delta H_{\text{int}} 200$
MP	0,25	-0,55	-1,14	-8,51	-2,00
EP	6,55	8,65	13,41	2,98	4,03
PP	10,20	13,75	8,96	6,61	4,17
BP	14,23	8,39	6,42	7,21	6,01

GM2-1173	$\Delta H_{\text{int}} 20$	$\Delta H_{\text{int}} 50$	$\Delta H_{\text{int}} 100$	$\Delta H_{\text{int}} 150$	$\Delta H_{\text{int}} 200$
MP	5,72	0,78	-4,68	4,22	6,62
EP	4,44	4,49	7,82	-0,28	2,72
PP	5,53	6,48	2,23	2,25	6,25
BP	0,25	2,95	4,07	4,99	3,38

Por otro lado, en el carbón GM1-1173 con MP se observa el cambio del carácter del proceso que a baja concentración es de naturaleza endotérmica, pero con el incremento en la concentración se vuelve exotérmico, indicando que a baja concentración sigue un comportamiento como el explicado anteriormente, pero al incrementarse la cantidad de moléculas de MP se favorece el desplazamiento de las moléculas de agua de la superficie de este carbón que al tener un menor contenido de grupos oxigenados y alto factor hidrofóbico puede presentar menos interacciones solvente-adsorbente que requieran energía para su ruptura.

Al comparar los valores obtenidos se observa que la energía intercambiada en los sistemas se aumenta con el incremento en el tamaño del parabeno, lo cual se puede relacionar con el descenso en la polaridad del parabeno que disminuye la afinidad del adsorbato por el solvente, es decir la interacción parabeno-solvente, priorizando la interacción adsorbato-adsorbente, especialmente con el BP al favorecer las interacciones tipo π - π .

De forma contraria al comportamiento observado para los datos de entalpía de inmersión, los valores de entalpía de interacción muestran la tendencia a aumentar con el incremento en la concentración, siendo consistentes con los resultados discutidos anteriormente que mostraron el mayor número de interacciones con el solvente a bajas concentraciones y a medida que aumenta la concentración el efecto se hace menos relevante, lo cual indica que la interacción adsorbato-adsorbente se favorece a altas concentraciones. En el carbón GC1-1173 se presentan las mayores entalpías de interacción a bajas concentraciones del PP y BP lo que indica la alta afinidad del adsorbente por estos parabenos y el solvente, teniendo en cuenta las anteriores discusiones. Sin embargo, al aumentar la concentración los valores permanecen casi constantes indicando que el proceso no solo depende de la formación de interacciones adsorbato-adsorbente sino de aspectos estructurales en el carbón activado, ya que este en este carbón activado se alcanzan las mayores capacidades de adsorción sin que necesariamente el valor de la entalpía de interacción aumente.

Si se toma el fenol como referencia, siendo la base estructural en común de los parabenos se puede calcular la contribución entálpica del tamaño de la cadena alifática unida al grupo éster. Dicha contribución entálpica (ΔH_{cont}) se obtiene como la diferencia entre la entalpía de inmersión en solución acuosa del parabeno ($\Delta H_{inm PB}$) a la mayor concentración y la entalpía de inmersión en fenol ($\Delta H_{inm ArOH}$) a la misma concentración, dado que según los resultados anteriores se presentan las mayores interacciones. La siguiente ecuación fue utilizada para el cálculo:

$$\Delta H_{cont} = \Delta H_{inmPB} - \Delta H_{inmArOH} \quad (4.4)$$

En la Tabla 4-8 se resumen los resultados de la aplicación de la ecuación (4.4), presentando también las entalpías de interacción en la solución de fenol a 200 mg.L⁻¹ utilizadas en el cálculo. Para una mejor ilustración los resultados se graficaron en la Figura 4-9 y 4-10. En la Figura 4-9 se muestra el efecto de la cadena alifática del grupo éster que

modifica las interacciones que se presentan entre parabenos y carbones activados, donde se observa que la contribución entálpica disminuyó con el aumento de la cadena alifática en GC1-1173 y GM1-1173 siendo de carácter exotérmico, que por un lado sugiere que la presencia de átomos de carbono enlazados al grupo éster favorece la formación de interacciones adsorbato-adsorbente (por su naturaleza exotérmica) principalmente en los carbones activados que presentan un mayor contenido de grupos fenólicos capaces de donar protones y permitir la formación de interacciones ácido-base de Brønsted-Lowry que involucran los grupos éster (aceptor de protones), sin embargo con una cadena más larga se pueden desfavorecer estas interacciones por efecto del impedimento estérico que puede ocasionar. No obstante al observar la Figura 4-10, donde se hace la comparación entre las entalpías de interacción parabeno-carbón activado con las entalpías de interacción fenol-carbón activado se evidencia que la estructura fenólica de los parabenos es la principal responsable en la formación de interacciones de naturaleza hidrofóbica entre los electrones π del anillo aromático del parabeno y las capas gráficas de los carbones activados.

Tabla 4-8: Entalpías de interacción de los carbones activados relacionadas con la contribución entálpica de la cadena alifática del grupo éster en los parabenos ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$).

Parabeno	GCP	GC1-1173	GC2-1173	GM1-1173	GM2-1173
ArOH	6,91	40,60	19,42	7,06	0,55
MP	3,29	-30,11	-2,71	-9,06	6,07
EP	1,74	-8,61	-2,29	-3,03	2,17
PP	5,41	-7,97	2,27	-2,89	5,70
BP	7,95	-3,70	-0,070	-1,05	2,83

Figura 4-9: Contribución entálpica de la cadena alifática en las interacciones de los parabenos con los carbones activados.

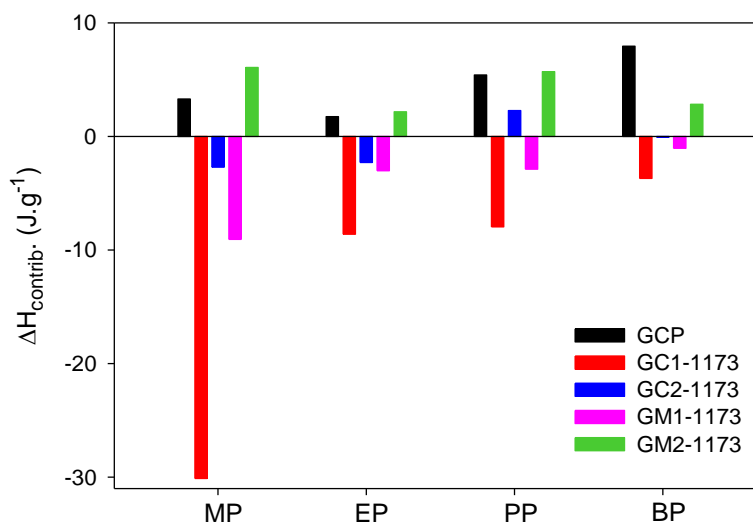
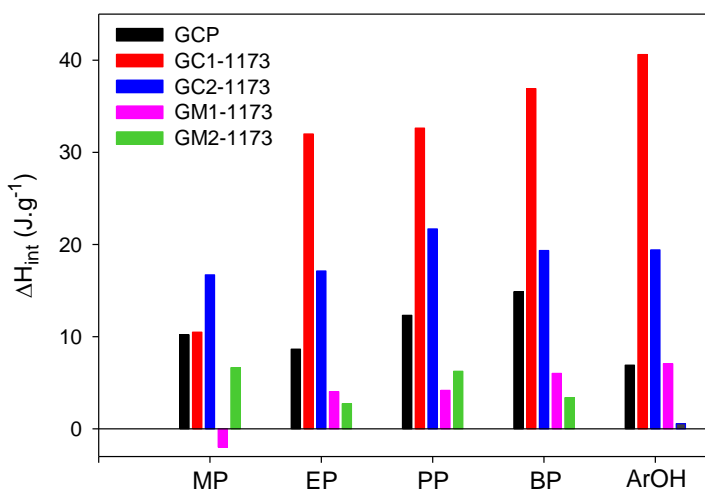


Figura 4-10: Contribución entálpica derivada del grupo fenol presente en la estructura de los parabenos.



Por otro lado en los carbones GCP y GM2-1173 las contribuciones entálpicas de la cadena alifática y del grupo fenol son de carácter endotérmico, probablemente asociadas con la solvatación de los grupos fenol tanto en los parabenos como en la superficie de estos carbones. Respecto a la contribución entálpica del grupo fenol (por interacciones hidrofóbicas) se evidencia que tiene un menor efecto que se puede relacionar con la menor área superficial que presentan estos carbones. En cuanto al carbón GC2-1173 se presenta un cambio en el carácter de las interacciones de exotérmico a endotérmico con el incremento de la cadena pero dicho efecto es pequeño y al observar el efecto entálpico de la estructura fenólica se evidencia que permanece prácticamente invariable, indicando que la cadena alifática en los parabenos parece no tener influencia en las interacciones adsorbato-adsorbente. Cabe aclarar que en las figuras presentadas anteriormente se mostró la contribución de la estructura fenólica de los parabenos y la correspondiente a la cadena alifática unida al grupo éster, sin embargo no se mostró la contribución específica del grupo éster por lo que hay que tener en cuenta que es posible que el grupo éster al tener dos grupos aceptores de protones esté interactuando con los grupos fenol superficiales contribuyendo con las interacciones establecidas.

4.4.3 Espontaneidad del proceso de adsorción de parabenos en solución acuosa

Las consideraciones termodinámicas de un proceso de adsorción son necesarias para evaluar la espontaneidad de un proceso dado, por lo que en esta sección se presentan los resultados de las funciones termodinámicas entalpía, entropía y energía de Gibbs. La entalpía molar (ΔH) se calculó a partir de la entalpía de inmersión (tomando la de mayor concentración) y la cantidad adsorbida por gramo de carbón activado, dado que esta refleja

el proceso total al tener en cuenta el efecto del solvente el cual también está implícito en el cálculo de la energía de Gibbs (ΔG) partir de la constante de equilibrio del modelo de Sips utilizando en la ecuación (1.44) a las dos temperaturas de trabajo. Finalmente usando los valores de entalpía y energía de Gibbs se calculó la entropía (ΔS) teniendo en cuenta las interacciones reales que ocurren cuando el adsorbente es puesto en contacto con la solución del parabeno en estudio. Los resultados de los anteriores cálculos se presentan en la Tabla 4-9.

Tabla 4-9: Caracterización termodinámica del proceso de adsorción de parabenos sobre los carbones activados a 1173 K.

Muestra	Parabeno	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG_{291} (KJ.mol ⁻¹)	ΔG_{281} (KJ.mol ⁻¹)
GCP	MP	-44,02	19,03	-21,98	-18,55
	EP	-16,77	14,08	-21,11	-20,73
	PP	-16,15	36,12	-20,95	-21,65
	BP	-12,71	55,28	-22,11	-22,23
GC1-1173	MP	-36,86	-54,22	-21,08	-17,12
	EP	-17,01	31,12	-25,82	-23,74
	PP	-10,44	40,43	-27,92	-23,04
	BP	-6,03	62,82	-30,99	-18,32
GC2-1173	MP	-22,97	-8,87	-20,39	-17,12
	EP	-19,47	13,88	-23,51	-17,94
	PP	-11,62	44,90	-24,69	-14,24
	BP	-15,23	25,53	-22,65	-18,32
GM1-1173	MP	-29,90	-58,22	-12,96	-21,98
	EP	-14,37	35,32	-24,65	-21,84
	PP	-15,37	58,91	-32,51	-20,33
	BP	-12,13	66,16	-31,38	-23,89
GM2-1173	MP	-9,83	36,16	-20,35	-10,04
	EP	-16,20	19,38	-21,84	-17,94
	PP	-10,36	57,61	-27,12	-22,47
	BP	-14,78	21,28	-20,98	-14,66

Como se ha mencionado anteriormente el proceso de adsorción en un sistema sólido-líquido es una combinación de por un lado la desorción de las moléculas de solvente (agua) previamente adsorbidas y por otro la adsorción de las moléculas de adsorbato. Dado que los valores negativos de las entalpías ($\Delta H < 0$), al igual que se mostró a partir de las entalpías de inmersión, caracterizan la exotermicidad global de los sistemas estudiados relacionada con la energía liberada en la formación de interacciones entre parabenos y carbones activados cuyos valores entre -6,03 a -44,02 KJ.mol⁻¹ confirman el carácter físico de la adsorción, teniendo en cuenta la formación de interacciones con el solvente que contribuyen a la liberación de calor del proceso global.

Con respecto a la energía de Gibbs, los valores negativos ($\Delta G < 0$) indican que la adsorción de parabenos sobre los carbones activados estudiados es factible y espontánea a las dos temperaturas de trabajo. De igual forma se observa que la energía de Gibbs aumenta (en

valor absoluto) con la temperatura, lo que está relacionado con una mayor capacidad de adsorción y por lo tanto refleja un proceso de adsorción energéticamente favorable. Esto es posible porque la movilidad de las moléculas de parabeno en la solución aumenta con el incremento de la temperatura ya que la afinidad del parabeno en el carbón activado es mayor a altas temperaturas. También se puede observar que los valores del cambio en la energía de Gibbs se incrementan al aumentar en la serie de los parabenos en los carbones GC1-1173 y GM1-1173 esto indica que el proceso de adsorción se favorece a medida que se disminuyen las interacciones parabeno-solvente debido al aumento de la hidrofobicidad con el tamaño del parabeno. Con los otros carbones se evidencia poco efecto con el tipo de parabeno, por lo que los resultados anteriores pueden estar también relacionados con las características texturales de los carbones activados.

En relación con el cambio en la entropía se observa que para la mayoría de los sistemas presenta valores positivos ($\Delta S > 0$) lo que refleja la afinidad de los carbones activados por los parabenos estudiados, además sugiere una mayor aleatoriedad en la interfase sólido-líquido con algunos cambios estructurales en el adsorbato y el adsorbente [223]. Teniendo en cuenta que las moléculas de solvente inicialmente adsorbidas en la superficie del carbón activado al ser desplazadas por las moléculas de parabeno ganan más entropía traslacional al generar un rearrreglo momentáneo de la interfase. Esto puede deberse al incremento en el peso molecular, lo que hace que predomine la inestabilidad en la interacción parabeno-solvente al disminuir la afinidad entre estos, liberando más moléculas de parabeno. Lo que les da un mayor grado de libertad para que puedan interactuar con la superficie del carbón activado. Por lo tanto, el ΔS positivo indica que el proceso de adsorción descrito en estos sistemas es impulsado por la entropía en lugar de la entalpía [223,224].

Por otro lado, en los sistemas formados entre los carbones GC1-1173, GC2-1173 y GM1-1173 con el MP se presentan valores negativos en el cambio de entropía ($\Delta S < 0$) lo que sugiere la disminución de la aleatoriedad en la interfase sólido/líquido sin que se produzcan cambios significativos en las estructuras internas del adsorbente durante el proceso de adsorción [223], lo que puede atribuirse a la disminución en el grado de libertad de las moléculas de MP. De este modo, el ΔS negativo sugiere que el proceso de adsorción es impulsado por la entalpía, propia de sistemas estables de muy baja movilidad molecular por lo que se requiere de influencia externa para aumentar la libertad del adsorbato para su disponibilidad para la adsorción [224]. En el caso del carbón GM1-1173 además se puede observar que la adsorción de MP se ve favorecida con la disminución de la temperatura, este hecho es atribuible a que la adsorción de MP sobre este carbón activado es un proceso exotérmico como se mostró con la entalpía de interacción y a que la entropía se ve desfavorecida con la disminución de la temperatura. Este comportamiento se puede atribuir a la disminución de la energía cinética que puede favorecer la formación de interacciones MP-carbón activado lo que conlleva también al descenso en la entropía de adsorción en este sistema.

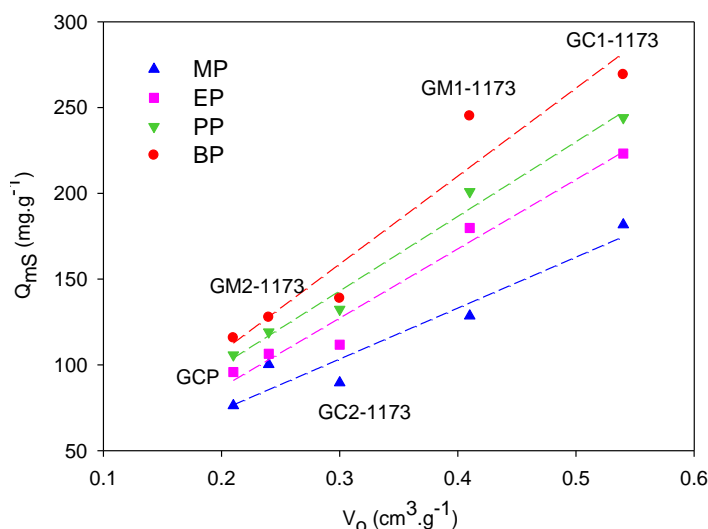
5. Influencia de las características fisicoquímicas y energéticas en el estudio de la adsorción de parabenos

Como se ha mencionado en capítulos anteriores, las características texturales y químicas de los carbones activados inciden en la capacidad de adsorción de los parabenos desde solución acuosa. Dentro de la literatura científica relacionada con la adsorción de compuestos fenólicos, se plantea que existen dos tipos de interacciones entre el adsorbato y el carbón activado: electrostático y dispersivo. Las interacciones dispersivas se encuentran descritas por tres mecanismos: formación de enlaces de hidrógeno, interacción por dispersión π - π , ambos propuestos por Coughlin y Ezra [225] y formación del complejos donador-aceptor, propuesto por Mattson y col. [226]. Se considera que de estos tres mecanismos planteados los dos últimos tienen lugar en los microporos.

En la Figura 5-1 se muestra la relación entre la capacidad de adsorción y el volumen de microporo de los carbones activados donde se observa el incremento en la cantidad de parabeno adsorbida a medida que se incrementa el volumen de microporo, que como ya se había mencionado en el Capítulo 3, corresponde a más del 80% de volumen total. Esto indica que la estructura microporosa de los carbones activados favorece la adsorción, debido al potencial de adsorción mejorado que se produce por efecto de la proximidad de las paredes adyacentes del poro [227] que posibilita las interacciones dispersivas tipo π - π con los parabenos. Así mismo es importante mencionar que la capacidad de adsorción dependerá de la accesibilidad del parabeno a la superficie interna del adsorbente, por lo que la distribución del tamaño de poro de los carbones activados y las dimensiones moleculares de los parabenos también condicionan el proceso.

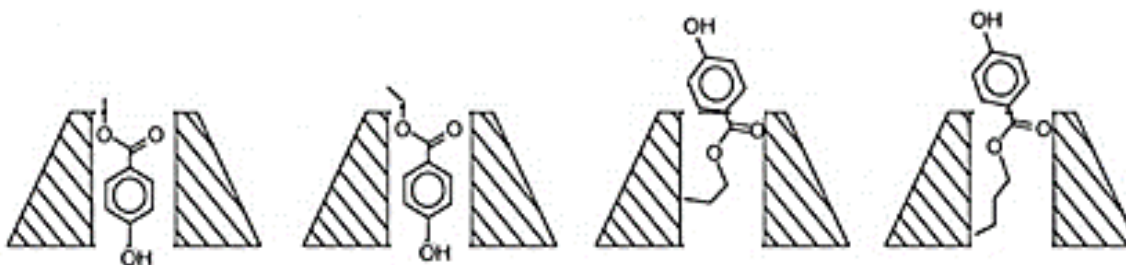
Según las distribuciones de tamaño de poro presentadas en la Figura 3-3 y analizadas anteriormente, los carbones activados presentan poros que se encuentran principalmente en la región de los microporos con tamaños entre 0,7 y 1,5 nm, seguida de otra región correspondiente a mesoporos con tamaños entre 2,0 y 6,0 nm, mientras que las dimensiones de las moléculas de MP, EP, PP y BP presentadas en la Tabla 1-2 son 0,91 × 0,44 nm; 1,03 × 0,66 nm; 1,14 × 0,66 nm y 1,22 × 0,67 nm, respectivamente.

Figura 5-1: Relación entre la capacidad de adsorción de los parabenos y el volumen de microporo de los carbones activados.



Correlacionando la anterior información se deduce que el tamaño de los poros es del orden del tamaño de los parabenos y la adsorción se ve favorecida con el tamaño molecular más cercano al diámetro de poro del adsorbente a través del mecanismo de llenado de poros [86]. A pesar de ello, se puede obstaculizar el acceso de los parabenos de mayor tamaño a los microporos estrechos si las moléculas no tienen la orientación adecuada. Sin embargo, de acuerdo con lo citado por Chin [210] el grado de interacción de los parabenos de mayor tamaño aumenta regularmente debido a la disminución de la tensión estérica por la orientación apropiada de la cadena alquílica y que dicha orientación se ve modificada por la hidrofobicidad del parabeno. En la Figura 5-1 se ilustra cómo sería la orientación de cada uno de los parabenos para el ingreso a los microporos con dimensiones cercanas a la de los parabenos bajo estudio. Lo cual puede explicar la adsorción que se evidencia con todos los parabenos, especialmente con el BP.

Figura 5-2: Influencia del efecto estérico y la hidrofobicidad de los parabenos en la orientación para el ingreso a los microporos estrechos.



Tomado de Chin [210].

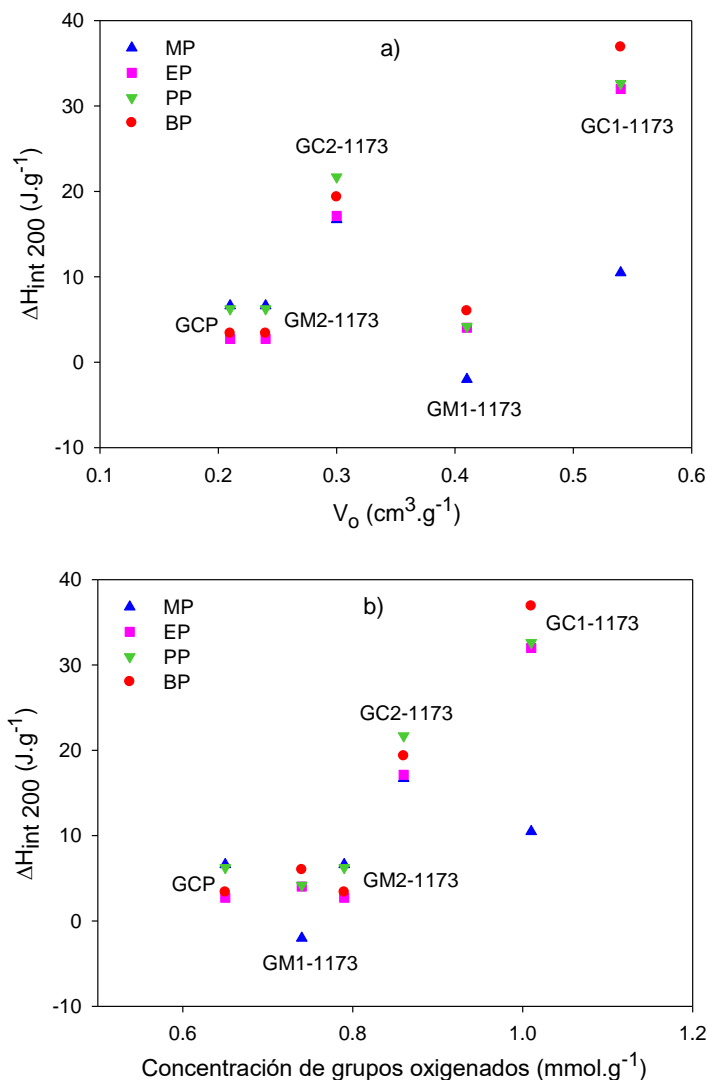
Retomando la Figura 5-1 se observa que se presentan variaciones dependiendo del carbón activado y parabeno. La disminución en la capacidad de adsorción en el carbón GM2-1173 respecto a los otros carbones con activaciones químicas se asocia con el menor volumen de microporo que posee este carbón, sin embargo es importante considerar también la distribución del tamaño de los microporos y no solo los volúmenes. De hecho, como se discutió anteriormente, las dimensiones moleculares de los parabenos pueden dificultar el acceso a los microporos más pequeños porque el ancho de los poros es más estrecho que el tamaño molecular del parabeno o por efecto del tamizado molecular que puede ocurrir debido a la forma de los poros que no permite que las moléculas penetren en los microporos [228] y dado que este carbón exhibe una distribución centrada en tamaños de poro estrecho (< 1 nm) que dificulta el acceso de las moléculas a estos poros, presenta la menor adsorción. Por el contrario, el carbón GC1-1173 posee un mayor volumen de microporos y una mayor distribución de tamaño de poro (> 1 nm), que promueve interacciones fuertes con los parabenos lo que resulta en una mayor adsorción debido a que este carbón posee más poros con anchos más cercanos a las dimensiones de los parabenos. Sin embargo no se evidenció que la presencia de mesoporosidad en los carbones influyera en la capacidad de adsorción, debido a que el volumen de este tipo de poros es bajo.

En la Figura 5-3a se relaciona el volumen de microporo con la entalpía de interacción tomando los valores obtenidos a 200 mg.L^{-1} con el fin de establecer la influencia en el proceso de adsorción. En esta se observa la relación entre ambos parámetros, lo que indica que la presencia de microporosidad en los carbones favorece el establecimiento de interacciones adsorbato-adsorbente que se traduce en una mayor adsorción. No obstante con el carbón GM1-1173 se observa que aunque presenta un importante volumen de microporos ($0,41 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) que favorece la adsorción en este sólido, no muestra altos valores de entalpía de interacción. Este comportamiento se podría asociar también con la menor distribución de tamaño de poro que posee este sólido respecto a GC1-1173 y si se presta atención al parámetro n del modelo de DA que describe la heterogeneidad energética de los microporos con un valor de 1,8 sugiere que este sólido presenta una mayor homogeneidad energética en comparación con los otros carbones activados impregnados, lo cual también podría condicionar el proceso energéticamente. Del mismo modo es importante señalar que el buen ajuste de los sistemas a los modelos de Freundlich y Sips que contemplan la heterogeneidad energética sugiere no solo la existencia de interacciones adsorbato-adsorbente sino posibles asociaciones adsorbato-adsorbato en la superficie, que contribuyen a la capacidad de adsorción, pero que son despreciadas en el cálculo de la entalpía de interacción.

Por otro lado, en la Figura 5-3b se relaciona la entalpía de interacción con el contenido de grupos oxigenados. En esta figura se observa que la química superficial también incide en el proceso de adsorción y en las interacciones establecidas entre parabenos y carbones activados, como se evidencia con los carbones GC1-1173 y GC2-1173, sin embargo en este último no necesariamente se manifiesta con una mayor adsorción, debido a que el proceso en este carbón está condicionado por las características texturales asociada al

descenso en el área superficial que impide una mejor organización de las moléculas que se unen a los grupos superficiales.

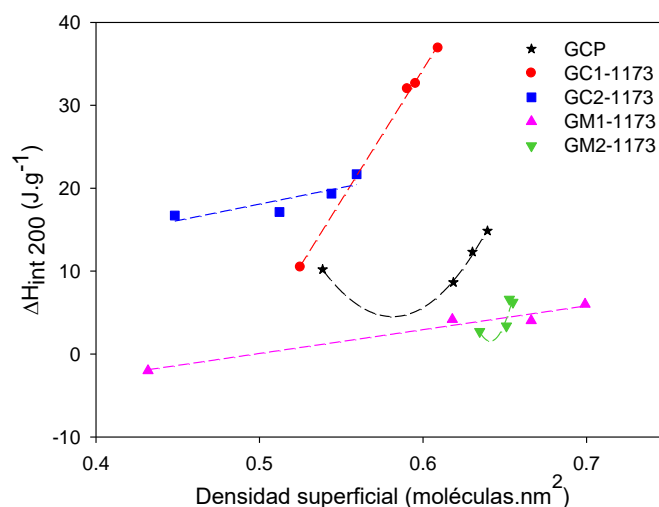
Figura 5-3: Influencia del volumen de microporo (a) y el contenido de grupos oxigenados (b) en la entalpía de interacción de los carbones activados con los parabenos.



En la Figura 5-4 la entalpía de interacción es trazada en función de la densidad o cobertura superficial que representa el número de moléculas de parabeno adsorbidas por nm² de área superficial del carbón activado, calculada a partir del área superficial BET (Tabla 3-2b) y la capacidad de adsorción obtenida del ajuste al modelo de Sips (Tabla 4-1). En esta figura se observa que las curvas exhiben varios comportamientos que se relacionan con las interacciones entre las moléculas de parabenos y el sistema de poros [229], sin embargo también se pueden atribuir al aumento de la atracción mutua entre las especies de adsorbato a medida que aumenta el tamaño del parabeno. La linealidad presentada con

los carbones GC1-1173, GC2-1173 y GM1-1173 insinúa que los centros de adsorción poseen una energía más homogénea que aumenta linealmente con el cubrimiento debido a las interacciones adsorbato-adsorbente, por lo que estos resultados sugieren la formación de interacciones de naturaleza hidrofóbica tipo π - π entre los electrones π del anillo aromático de los parabenos y las capas grafénicas de los carbones activados como ya se ha insinuado. Comparando las curvas en estos carbones, la pendiente más pronunciada en GC1-1173 sugiere que la energía de interacción con las moléculas de parabeno es mucho más fuerte con el incremento en la cobertura de la superficie, en tanto que para GC2-1173 y GM1-1173 es menor la interacción. En cuanto a los carbones GCP y GM2-1173 los valores de entalpía no son constantes con el aumento de la cobertura superficial, lo que en estos sólidos se puede relacionar con la distribución de tamaño de poro [230] que en GCP no está muy desarrollada y en GM2-1173 está centrada en poros de tamaño estrecho.

Figura 5-4: Correlación entre la cobertura superficial y la entalpía de interacción de los carbones activados a la concentración de 200 mg.L⁻¹.

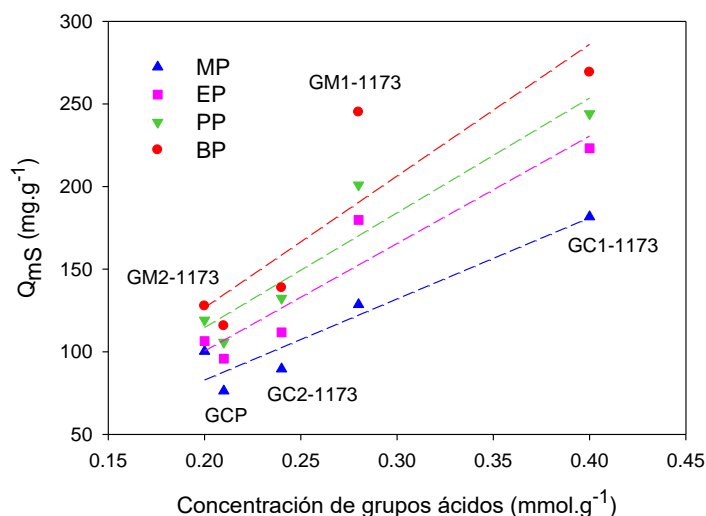


En general, el mecanismo de adsorción de compuestos fenólicos es complejo. A menudo se supone que existe competencia entre la adsorción de solutos en los microporos más pequeños y en sitios activos ubicados en microporos más grandes. En los microporos más pequeños, las interacciones dispersivas son predominantes, principalmente debido a la atracción entre los orbitales π en los planos basales del carbón y la densidad electrónica en los anillos aromáticos en el adsorbato (interacciones π - π). Sin embargo en los microporos más grandes se pueden encontrar grupos funcionales superficiales que participan en la formación de interacciones específicas de carácter electrostático cuando el adsorbato y los grupos funcionales sobre la superficie del carbón activado se encuentran disociados [16,231,232].

Como se mencionó al inicio del capítulo, el proceso de adsorción en materiales carbonosos está relacionado con las interacciones de tipo electrostático y dispersivo. El que predomine uno u otro está condicionado por el pH de la solución [109] que modifica las propiedades electrostáticas tanto del adsorbente como del adsorbato en función del valor de pK_a y del pH en el punto de carga cero (pH_{PCC}), respectivamente.

Por lo tanto en el proceso de adsorción se deben tener en cuenta tanto las características texturales de los sólidos, así como la naturaleza química de los grupos funcionales en el adsorbato y en la superficie del carbón activado. Por tal razón, a continuación se evalúa el efecto de la acidez de los sólidos en el proceso de adsorción de los parabenos, dado que con esta se encontró una mayor relación con respecto a la basicidad de los carbones. La Figura 5-5 muestra la influencia de la química superficial en la adsorción de los parabenos, donde se evidencia la correlación entre la cantidad de moléculas de parabeno adsorbidas y el contenido de grupos ácidos presentes en la superficie, obtenido de las titulaciones Boehm. Lo que indica que estos grupos contribuyen con la adsorción evidenciada en los diferentes carbones activados.

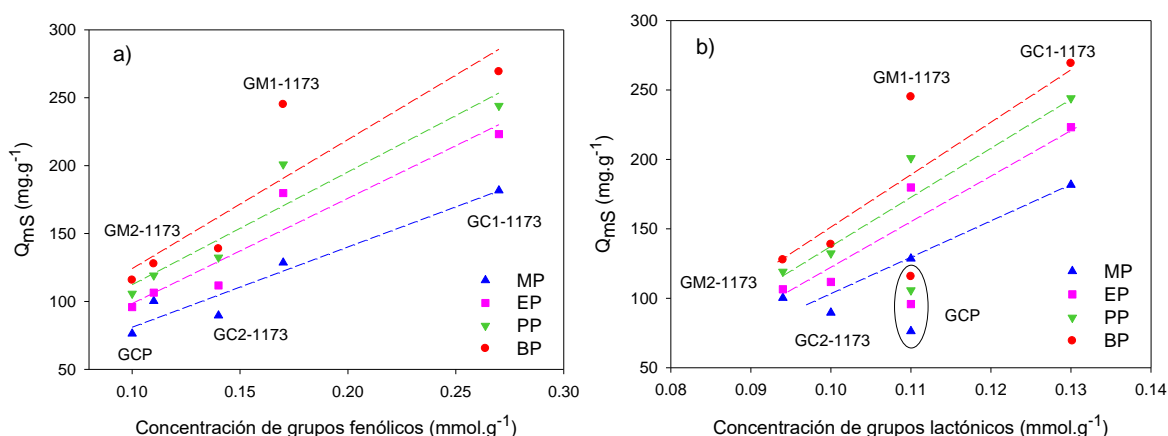
Figura 5-5: Relación entre la capacidad de adsorción de los parabenos y el contenido de grupos ácidos de los carbones activados.



El contenido de grupos ácidos determinado con las titulaciones Boehm está asociado con la presencia de grupos lactónicos y fenólicos (Tabla 3-3), por lo que para un análisis más detallado en la Figura 5-6 se muestra la correlación entre los grupos ácidos específicos y la cantidad adsorbida. Aunque se evidencia la contribución de ambos grupos ácidos en el proceso de adsorción, se establece una relación más directa con el contenido de grupos carácter fenólico (Figura 5-6a) que con los de carácter lactónico (Figura 5-6b), esto teniendo en cuenta que al analizar el comportamiento del carbón del GCP, se evidencia la reducción de alrededor del 50 % en la cantidad adsorbida, en comparación con GM1-1173

que presenta el mismo contenido de grupos lactónicos. Sin embargo este comportamiento también puede relacionarse con la menor área superficial y por ende menor microporosidad que tiene GCP (que es la mitad del valor de GM1-1173), lo que a su vez impide una mejor organización de las moléculas de parabeno para interactuar con los grupos de superficie.

Figura 5-6: Relación entre la capacidad de adsorción de los parabenos y el contenido de grupos fenólicos (a) y lactónicos (b) de los carbones activados.

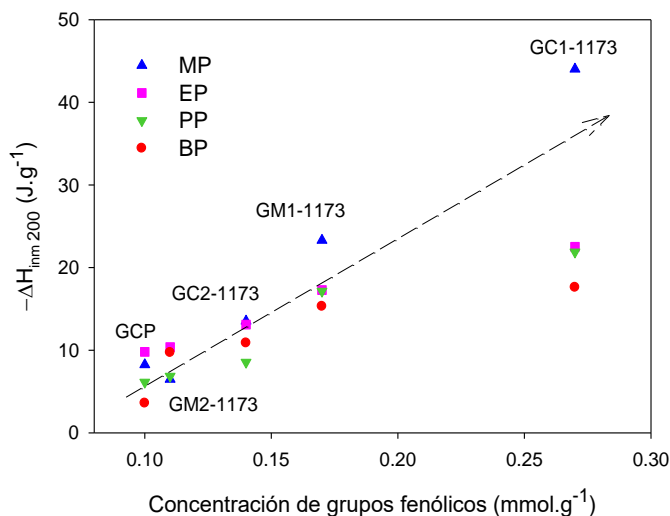


A continuación en la Figura 5-7 se relaciona la entalpía de inmersión de los carbones en las soluciones de parabenos a 200 mg.L^{-1} con el contenido de grupos fenólicos, con el fin de establecer la influencia de este grupo en el proceso de adsorción. En esta figura se observa que la entalpía aumenta de forma proporcional con el contenido de grupos fenólicos y de forma inversa con el tamaño del parabeno. Esto indica que la disminución de la hidrofobicidad de los parabenos ($\text{BP} > \text{PP} > \text{EP} > \text{MP}$) y de la superficie del carbón activado por la mayor concentración de grupos fenólicos (que disminuyen la densidad electrónica de los planos basales), refleja el aumento de la energía transferida por las diferentes interacciones que se establecen. Por lo tanto, estos resultados sugieren que, en general, la presencia de grupos fenólicos promueve interacciones heterogéneas [211].

Como se estableció en la sección 4.1, la superficie de los carbones activados presenta carga positiva asociada a la presencia de complejos de carácter básico como las pironas o los cromenos, así como a la existencia de regiones con electrones π en los planos basales grafénicos [85]. Mientras que la mayor proporción de los parabenos en solución se encuentran en su forma protonada, lo que sugiere que la adsorción está condicionada principalmente por la formación de interacciones dispersivas tipo π - π . No obstante, los resultados anteriores también sugieren la formación de enlaces de hidrogeno con el fenol del parabeno y con el solvente que contribuyen al carácter exotérmico del proceso global, pero le confieren el carácter endotérmico al proceso específico de la interacción parabeno-carbón activado asociado con la ruptura de las interacciones solvente-carbón activado

como se discutió en la sección 4.4.2, donde la cantidad de grupos ácidos determina el requerimiento energético para la descomposición de las interacciones con el agua. Se han encontrado resultados similares en estudios realizados con otros contaminantes emergentes [182,222].

Figura 5-7: Influencia del contenido de grupos fenólicos en la entalpía de inmersión de los carbones activados en las soluciones de parabenos a 200 mg.L⁻¹

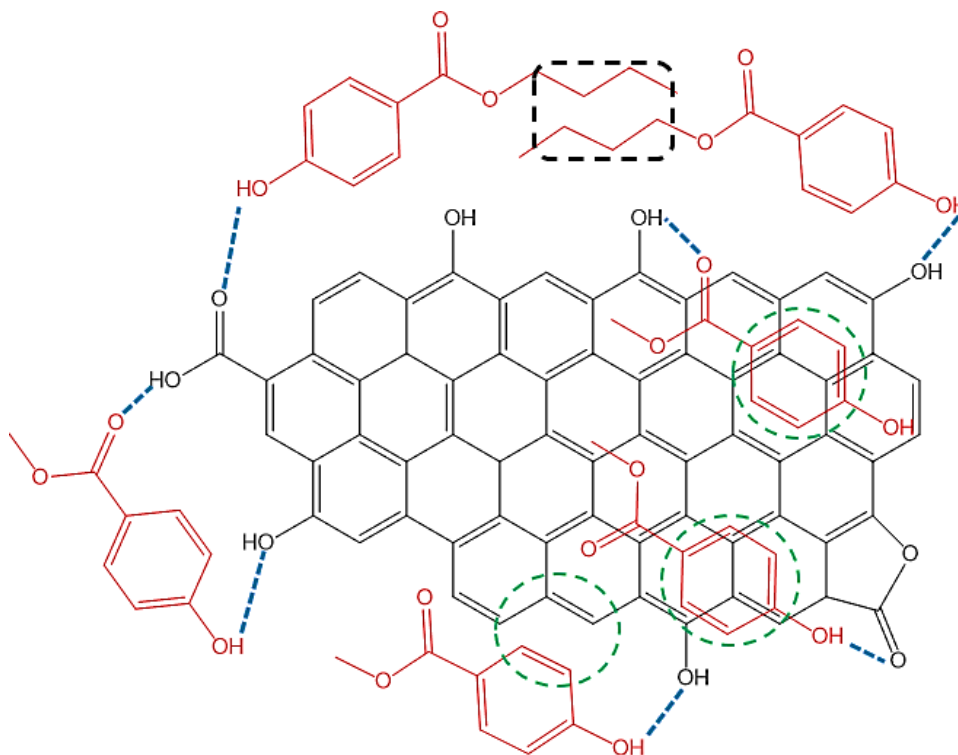


Sin embargo, esta heterogeneidad del sistema indica no solo interacciones parabeno-carbón activado, solvente-carbón activado, sino posibles asociaciones parabeno-parabeno en la superficie que favorecen la adsorción. Resultados que están de acuerdo con estudios similares de eliminación de contaminantes emergentes [64,233,234].

De acuerdo con el análisis abarcado a lo largo del capítulo en la Figura 5-8 se proponen las interacciones que se establecen en el proceso de adsorción, tomando al MP y BP como compuestos modelo. La adsorción de parabenos se produce principalmente debido a la formación de interacciones hidrofóbicas tipo π - π (señaladas en color verde) entre regiones ricas en electrones π en los planos basales del carbón y el anillo aromático del parabeno, así como a la formación de enlaces de hidrógeno (señalados en color azul) con los sitios activos en la superficie carbonosa que son primordialmente de carácter fenólico con los grupos donores o aceptores de H [235] en la molécula de parabeno. No obstante los grupos lactónicos y carboxílicos (determinados en las titulaciones potenciométricas) también pueden contribuir a la formación de este tipo de interacciones pero en menor medida. Al mismo tiempo, los parabenos también pueden utilizar su cadena alifática hidrófoba (señalado en color negro) para formar interacciones parabeno-parabeno, especialmente en aquellos de mayor tamaño como el BP. Se podrían considerar algunas interacciones electrostáticas por efecto de la disociación de los grupos superficiales y la forma fenolato

del parabeno como se presentó en la Tabla 4-2, pero con un efecto mucho menor que las anteriores sobre el proceso de adsorción.

Figura 5-8: Interacciones propuestas en la adsorción de parabenos.



El proceso de adsorción evaluado calorimétricamente estableció la naturaleza física de las interacciones que se producen a través de la difusión intrapartícula, lo cual justifica el mecanismo propuesto anteriormente impulsado por las interacciones hidrofóbicas y de formación de enlaces de hidrógeno. Sin embargo, los datos cinéticos conforme al modelo de pseudo segundo orden (PSO) sugieren que este proceso de adsorción también es de naturaleza química, teniendo lugar debido a la interacción entre grupos funcionales disociados en la superficie del carbón activado y grupos fenolato del parabeno. Aunque esta pareciera ser una contradicción es sólo aparente, ya que como se ha establecido en la adsorción de MP utilizando perlas de poliacrilonitrilo (PAN) [214] y BP sobre fibras funcionalizadas [70], la adsorción de parabenos podría ser una mezcla de más de un proceso: adsorción física, adsorción química y balance de masa. De igual forma es importante reiterar como se mencionó en la sección 4-2 que basados en los resultados obtenidos, se puede presumir que la adsorción de parabenos corresponde a mecanismos mezclados de adsorción química y difusión intrapartícula, aunque se muestra la prevalencia de la fisisorción.

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones

En esta investigación se desarrolló una serie de carbones activados granulares a partir de huesco de palma africana modificados químicamente con sales de calcio y magnesio que presentan características texturales y químicas adecuadas para la adsorción de parabenos. A continuación se presentan las conclusiones derivadas de este estudio que constituyen un aporte a la literatura científica disponible para el desarrollo de futuras investigaciones dado que la adsorción de parabenos utilizando carbones activados ha sido poco estudiada, en comparación con otros contaminantes emergentes.

- Los rendimientos obtenidos para los carbones activados se encuentran entre 12,0-47,2%, que se atribuyen al agente activante, a la concentración y a la temperatura de activación. Siendo mayor para la impregnación con la sal de magnesio que a la vez disminuye con el aumento en la concentración y el aumento en la temperatura. Relacionado con la acción catalítica que genera una mayor remoción de material de la matriz carbonosa y con la liberación de materias volátiles de alto peso molecular.
- Los resultados de la caracterización textural muestran áreas BET que oscilan entre 156 y 1370 m².g⁻¹, volúmenes de microporos entre 0,056 y 0,54 cm³.g⁻¹ y microporosidad estrecha entre 0,071-0,54 cm³.g⁻¹, lo que indica que bajo las condiciones de preparación se desarrollaron carbones esencialmente microporosos, con poco desarrollo de mesoporosidad. Los mayores parámetros fueron obtenidos para los carbones activados a 1173 K, por lo que los resultados se atribuyen a la fuerte dependencia de la reacción de gasificación y desvolatilización con la temperatura, que desarrolla aún más la estructura porosa existente y crea nueva porosidad.
- La distribución de tamaños de poro con el modelo QSDFT utilizando el kernel de poro combinado rendija/cilindro mostró que el tamaño promedio de poro de los carbones activados se encuentra distribuido entre 0,7 y 6,0 nm. La mayor proporción se localiza entre 0,7-1,5 nm con pequeños volúmenes de poro entre 2,0-6,0 nm, correspondientes a mesoporos de pequeño tamaño. Los carbones GC1-1173 y GM1-1173 presentan una distribución de poro más amplia, mientras que GC2-1173 presenta una distribución de poro más uniforme y GM2-1173 una distribución de poro más estrecha.

- La influencia de la impregnación con las sales metálicas y la temperatura de activación en la química superficial conduce al aumento en la basicidad de los carbones activados a 1173 K asociada con regiones enriquecidas de electrones π deslocalizados en las capas grafénicas que actúan como bases de Lewis, lo que evidencia el carácter básico de los carbones de esta serie con valores de pH_{PCC} mayores a 8. En tanto que en los carbones activados a 973 K la acidez es un poco mayor a la basicidad, lo que indica que existe una disminución de la densidad electrónica en los planos basales causada por los grupos oxigenados que se refleja con valores de pH_{PCC} menores a 8, proporcionando un carácter débilmente básico cercano a la neutralidad.
- El contenido de grupos ácidos está relacionado con la concentración de agente activante, por lo que el aumento en la concentración a 1173 K condujo a la disminución en el contenido de grupos fenólicos, teniendo poco efecto en los grupos lactónicos y básicos, mientras que los grupos carboxílicos no fueron detectados con las titulaciones Boehm. Con respecto a los grupos básicos, el tipo de agente activante tuvo un efecto mayor que la concentración, ya que en los carbones activados con calcio ($0.61\text{-}0.62 \text{ mmol.g}^{-1}$) hubo un aumento en la basicidad total con respecto a los carbones activados con magnesio ($0.46\text{-}0.59 \text{ mmol.g}^{-1}$) y en el carbón de referencia (0.44 mmol.g^{-1}). Del mismo modo el cambio en la química superficial modificó la afinidad de los carbones activados por el agua variando el factor hidrofóbico entre 1,29 y 3,43.
- El proceso de adsorción de los parabenos desde solución acuosa sobre los carbones activados modificados con las sales metálicas de calcio y magnesio se favorece con el incremento en la microporosidad y la cantidad de grupos ácidos superficiales presentes en el carbón activado, lo que sugiere que el mayor efecto sobre la adsorción está relacionado con la concentración de la sal impregnante durante la preparación, más que con la naturaleza de la sal metálica.
- Colectivamente la adsorción de parabenos sobre los sólidos obtenidos se considera de carácter heterogéneo debido a las interacciones hidrofóbicas tipo $\pi\text{-}\pi$ y de formación de enlaces de hidrógeno entre adsorbato-adsorbente, adsorbente-solvente, adsorbato-solvente y adsorbato-adsorbato. De igual forma se estableció que la capacidad de adsorción de los parabenos sigue el orden $\text{MP} < \text{EP} < \text{PP} < \text{BP}$, lo cual se correlaciona con el aumento de la hidrofobicidad ($\log K_{\text{ow}}$), el peso molecular y la disminución de la solubilidad en agua del parabeno, donde se favorecen las interacciones de tipo dispersivo entre los electrones π del anillo aromático del parabeno y los de la estructura aromática del carbón activado.
- En cuanto a la cinética del proceso se establece que la difusión intrapartícula está involucrada en el proceso pero no es el único paso limitante de la velocidad de adsorción, correspondiendo a un mecanismo mezclado de adsorción química y difusión intrapartícula, mostrando la prevalencia del carácter físico de la adsorción.

- De los resultados calorimétricos se evidencia que la estructura fenólica de los parabenos es la principal responsable en la formación de interacciones de naturaleza hidrofóbica entre los electrones π del anillo aromático del parabeno y las capas grafénicas de los carbones activados que presentaron las mayores características texturales (GC1-1173 y GM1-1173). En cuanto a los carbones activados que presentan las menores características texturales (GCP, GC2-1173 y GM2-1173) se evidencia la menor contribución de la estructura fenólica y de la cadena alifática en las interacciones adsorbato-adsorbente, lo cual se manifiesta en la menor adsorción obtenida con estos sólidos. Así mismo se estableció que el contenido de grupos ácidos, principalmente de naturaleza fenólica determina la formación de enlaces de hidrogeno con el fenol del parabeno y con el solvente, que contribuyen al carácter exotérmico del proceso general y al carácter endotérmico asociado con el requerimiento energético para la ruptura de las interacciones solvente-carbón activado para permitir la formación de interacciones parabeno-carbón activado.
- Del análisis termodinámico a partir de la energía de Gibbs, se estableció que la adsorción de parabenos sobre los carbones activados estudiados es factible y espontánea a las dos temperaturas de trabajo, pero se favorece con el incremento de la temperatura de 281 K a 291 K. En cuanto a la entropía se presentaron valores positivos, que varían en función del peso molecular del parabeno y de la interacción parabeno-solvente.

6.2 Recomendaciones

- Emplear otras técnicas de caracterización de los carbones activados que permitan obtener información estructural de los sólidos y los cambios generados por el uso de las sales impregnantes y las concentraciones que pueden variarse entre menor y mayor a las utilizadas en este estudio.
- Investigar la influencia del cambio en la temperatura sobre la capacidad de adsorción de los parabenos en un rango más amplio, debido a que el proceso de adsorción muestra características tanto endotérmicas como exotérmicas.
- Evaluar las características de los carbones frente a la adsorción competitiva de los parabenos y otros contaminantes emergentes.
- Realizar los ensayos de desorción de los parabenos y regeneración de los carbones activados, con el fin de evaluar el porcentaje de recuperación del sólido.
- Estudiar nuevas modificaciones al carbón activado que incluyan el incremento en la mesoporosidad o la inclusión de otro tipo de estructuras o metales a fin de evaluarlas frente a la adsorción de los parabenos.

A. Anexo: Producción científica

Artículos científicos

Moreno-Marengo, A. R.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Adsorption of n-butylparaben from aqueous solution on surface of modified granular activated carbons prepared from African palm shell. Thermodynamic study of interactions. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 103969.

Moreno-Marengo, A. R.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Parabens adsorption onto activated carbon: Relation with chemical and structural properties. *Molecules* **2019**, *24*, 2–13.

Moreno-Marengo, A. R.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Dataset of the immersion enthalpy of activated carbons chemically modified in methylparaben aqueous solution: Relation with adsorption. *Data in Brief.* **2019**, *25*, 104100.

Moreno-Marengo, A. R.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Relación entre la capacidad de adsorción y la entalpía de inmersión de carbones activados modificados químicamente en soluciones acuosas de metilparabeno. *Afinidad LXXVI* **2019**, *587*, 213–220.

Capítulo de libro

Moreno-Marengo, A. R.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Use of agroindustrial waste to obtain activated carbon applied to the parabens adsorption from aqueous solution. *In Environmental Pollution and Remediation*; Springer Nature. En revisión

Participación en eventos científicos

World Conference on Carbon (Carbon 2019). Ponencia: *“Calorimetric study of adsorbate-adsorbent interactions in the methylparaben adsorption process on activated carbons”*. Universidad de Kentucky. Lexington, KY, USA. 2019.

Tercer Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono (TLMC3). Ponencia: *“Relación entre la capacidad de adsorción y la entalpía de inmersión en metilparabeno de carbones activados modificados químicamente”*. Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. 2018.

Reconocimientos

Ganadora por Colombia del trabajo presentado al Conference Carbon 2019. *“Calorimetric study of adsorbate-adsorbent interactions in the methylparaben adsorption process on activated carbons”*. Universidad de Kentucky. Lexington, KY, USA. 2019. Otorgado por la Federación Latinoamericana de Carbono.

Pasantía de investigación

Laboratorio de Investigación, Departamento de Química General e Inorgánica. Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral. Santa Fé, Argentina. (2020)

Bibliografía

1. OW/ORD Emerging Contaminants Workgroup *Aquatic life criteria for contaminants of emerging concern. Part I General challenges and recommendations*; 2008.
2. Martin, O.; Kortenkamp, A. *State of the art assessment of endocrine disrupters. Comparative analysis of endpoints and assays by human health and wildlife endpoint*; 2009.
3. European Environment Agency *The impacts of endocrine disrupters on wildlife, people and their environments – The Weybridge+15 (1996–2011) report*; 2012; Vol. 2/2012.
4. Pal, A.; He, Y.; Jekel, M.; Reinhard, M.; Gin, K. Y. H. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environ. Int.* **2014**, *71*, 46–62.
5. Schriks, M.; Heringa, M. B.; van der Kooi, M. M. E.; de Voogt, P.; van Wezel, A. P. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Res.* **2010**, *44*, 461–476.
6. WHO (World Health Organization) *Guidelines for drinking water quality. Recommendations*; Geneva, Switzerland, 2006; Vol. 1.
7. Błędzka, D.; Gromadzińska, J.; Wąsowicz, W. Parabens. From environmental studies to human health. *Environ. Int.* **2014**, *67*, 27–42.
8. Dey, S.; Bano, F.; Malik, A. Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination—a global discharge inventory. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*; Majeti Narasimha Vara Prasad; Meththika Vithanage; Atya Kapley, Eds.; 2019; pp. 1–26.
9. Masten, S. a. Butylparaben. Review of toxicological literature butylparaben 2005, 1–64.
10. Rodríguez-Gómez, R.; Roldán-Pijuán, M.; Lucena, R.; Cárdenas, S.; Zafra-Gómez, A.; Ballesteros, O.; Navalón, A.; Valcárcel, M. Stir-membrane solid–liquid–liquid microextraction for the determination of parabens in human breast milk samples by ultra high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2014**, *1354*, 26–33.
11. Chang, H. S.; Choo, K. H.; Lee, B.; Choi, S. J. The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 1–12.
12. Gil, M. J.; Soto, A. M.; Usma, J. I.; Gutiérrez, O. D. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. *Prod. + Limpia* **2012**, *7*, 52–73.
13. Andersen, D. N.; Larsen, P. B. *Survey of parabens*; Part of the LOUS-review Environmental Project No. 1474; Copenhagen, 2013.
14. Tay, K. S.; Rahman, N. A.; Abas, M. R. Bin Ozonation of parabens in aqueous solution: Kinetics and mechanism of degradation. *Chemosphere* **2010**, *81*, 1446–1453.
15. Canosa, P.; Rodríguez, I.; Rubí, E.; Negreira, N.; Cela, R. Formation of halogenated by-products of parabens in chlorinated water. *Anal. Chim. Acta* **2006**, *575*, 106–113.
16. Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 83–94.

17. Quinlivan, P. A.; Li, L.; Knappe, D. R. U. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Res.* **2005**, *39*, 1663–1673.
18. Faria, P.; Órfão, J.; Pereira, M. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res.* **2004**, *38*, 2043–2052.
19. Mendoza Colina, E. J. Remoción de Pb (II) de soluciones mediante carbón activado: experimentos en lotes, Universidad Nacional de Colombia- Universidad del Magdalena, 2007.
20. Leyva, R.; Flores, J.; Díaz, P.; Berber, M. Adsorción de cromo (VI) en solución acuosa sobre fibra de carbón activado. *Inf. Tecnológica* **2008**, *19*, 27–36.
21. Goel, J.; Kadirvelu, K.; Rajagopal, C.; Kumar, V. Removal of lead (II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. *J. Hazard. Mater.* **2005**, *125*, 211–220.
22. Mailler, R.; Gasperi, J.; Coquet, Y.; Derome, C.; Buleté, A.; Vulliet, E.; Bressy, A.; Varrault, G.; Chebbo, G.; Rocher, V. Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 1102–1109.
23. Abo El Naga, A. O.; El Saied, M.; Shaban, S. A.; El Kady, F. Y. Fast removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived activated carbon. *J. Mol. Liq.* **2019**, *285*, 9–19.
24. Sophia A., C.; Lima, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *150*, 1–17.
25. Björklund, K.; Li, L. *Adsorption of organic stormwater pollutants onto activated carbon from sewage sludge*; 2016.
26. Jaramillo, G.; Zapata, L. Aprovechamiento de los residuos sólidos orgánicos en Colombia, Universidad de Antioquia, 2008.
27. García N., J. A.; Cárdenas M., M. M.; Yañez A., E. E. Generación y uso de biomasa en plantas de beneficio de palma de aceite en Colombia. *Rev. Palmas* **2010**, *31*, 41–48.
28. Forero-Núñez, C.; Cediell-Ulloa, A.; Rivera-Gil, J.; Suaza-Montalvo, A.; Sierra-Vargas, F. Estudio preliminar del potencial energético de cuesco de palma y cáscara de coco en Colombia. *Rev. Ing. Solidar.* **2012**, *8*, 19–25.
29. Vassilev, S.; Baxter, D.; Andersen, L.; Vassileva, C. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* **2010**, *89*, 913–933.
30. Tan, I.; Ahmad, A.; Hameed, B. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination* **2008**, *225*, 13–28.
31. da Silva Lacerda, V.; López-Sotelo, J. B.; Correa-Guimarães, A.; Hernández-Navarro, S.; Sánchez-Báscos, M.; Navas-Gracia, L. M.; Martín-Ramos, P.; Martín-Gil, J. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *J. Environ. Manage.* **2015**, *155*, 67–76.
32. Mohammad Razi, M. A.; Al-Gheethi, A.; Al-Qaini, M.; Yousef, A. Efficiency of activated carbon from palm kernel shell for treatment of greywater. *Arab J. Basic Appl. Sci.* **2018**, *25*, 103–110.
33. Vargas, D. P.; Gutiérrez, G.; Moreno, J. C. Relación entre la entalpía de inmersión de monolitos de carbón activado y parámetros texturales. *Quim. Nova* **2011**, *34*, 196–199.
34. Nasri, N. S.; Hamza, U. D.; Ismail, S. N.; Ahmed, M. M.; Mohsin, R. Assessment of porous carbons derived from sustainable palm solid waste for carbon dioxide capture. *J. Clean. Prod.* **2014**, *71*, 148–157.
35. Rashidi, N. A.; Yusup, S. Potential of palm kernel shell as activated carbon precursors through single stage activation technique for carbon dioxide adsorption. *J. Clean. Prod.*

2017, 168, 474–486.

36. Vargas Delgadillo, D. P. Preparación, caracterización y funcionalización de materiales carbonosos para la adsorción de CO₂, Universidad Nacional de Colombia, 2013.
37. Acevedo Corredor, S. A. Activación química de cuesco de palma africana (*Elaeis Guineensis*) con soluciones de sales metálicas en la preparación de carbones activados para la adsorción de CO₂, Universidad Nacional de Colombia, 2019.
38. Barceló, D. L.; López de Alda, M. J. Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. *Panel científico técnico Seguí. la política del agua. Jorn. Present. Result.* 2008, 1–27.
39. United States Environmental Protection Agency (USEPA) *Summary of Nominations for the Fourth Contaminant Candidate List (CCL 4)*; 2016; p. 75.
40. Instituto Nacional de Salud (INS) *Vigilancia de la calidad del agua para consumo Humano. Análisis comparativo Brasil y Colombia.*; Bogotá, Colombia, 2014.
41. Ministerio de la Protección Social. Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial *Resolución 2115 del 22 de junio de 2007. Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano*; Colombia, 2007; p. 23.
42. Arbeláez Salazar, P. A. Contaminantes emergentes en aguas residuales y de río y fangos de depuradora, Universitat Rovira I Virgili, 2015.
43. Niemuth, N.; Klaper, R. Emerging wastewater contaminant metformin causes intersex and reduced fecundity in fish. *Chemosphere* **2015**, 135, 38–45.
44. Sanderson, H.; Fricker, C.; Brown, S.; Majury, A.; Liss, S. Antibiotic resistance genes as an emerging environmental contaminant. *Environ. Rev.* **2016**, 24, 205–218.
45. Kalia, V. C. Pharmaceutical and personal care product contamination: a global scenario. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*; Vara Prasad, M. N.; Vithanage, M.; Kapley, A., Eds.; Elsevier Inc., 2019; pp. 27–61.
46. Kuster, M.; López de Alda, M.; Hernando, M.; Petrovic, M.; Martin-Alonso, J.; Barceló, D. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *J. Hydrol.* **2008**, 358, 112–123.
47. Angelov, T.; Vlasenko, A.; Tashkov, W. HPLC Determination of pKa of parabens and investigation on their lipophilicity parameters. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2008**, 31, 188–197.
48. Mackay, D.; Shiu, W. Y.; Ma, K.; Lee, S. C. *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*; 2nd ed.; CRC Press. Taylor & Francis Group, 2006.
49. Brand, W.; Boon, P. E.; Hessel, E. V. S.; Meesters, J. A. J.; Weda, M.; Schuur, A. G. *Exposure to and toxicity of methyl-, ethyl- and propylparaben*; Netherlands, 2017.
50. Yalkowsky, S. H.; He, Y.; Jain, P. *Handbook Of Aqueous Solubility Data*; 2nd ed.; CRC Press. Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2010.
51. Muñoz Peña, M. J. Eliminación de contaminantes parabenos en agua mediante procesos físicos, químicos y electroquímicos, Universidad de Extremadura, 2015.
52. Hessel, E. V. S.; Boon, P. E.; den Braver-Sewradj, S. P.; Meesters, J. A. J.; Weda, M.; Brand, W. *Review on butylparaben: exposure, toxicity and risk assessment*; Netherlands, 2019.
53. Diamanti-Kandarakis, E.; Bourguignon, J.; Guidice, L.; Hauser, R.; Prins, G.; Soto, A.; Zoeller, T.; Gore, A. Endocrine-disrupting chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocr. Rev.* **2009**, 30, 293–342.

54. Haman, C.; Dauchy, X.; Rosin, C.; Munoz, J. F. Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: A review. *Water Res.* **2015**, *68*, 1–11.
55. Brausch, J. M.; Rand, G. M. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere* **2015**, *82*, 1518–1532.
56. Lee, J.; Bang, S. H.; Kim, Y. H.; Min, J. Toxicities of four parabens and their mixtures to *Daphnia magna* and *Aliivibrio fischeri*. *Environ. Heal. Toxicol.* **2018**, *33*, e2018018.
57. Boberg, J.; Taxvig, C.; Christiansen, S.; Hass, U. Possible endocrine disrupting effects of parabens and their metabolites. *Reprod. Toxicol.* **2010**, *30*, 301–312.
58. Bolong, N.; Ismail, A. F.; Salim, M. R.; Matsuura, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* **2009**, *238*, 229–246.
59. Pugazhendhi, D.; Pope, G. S.; Darbre, P. D. Oestrogenic activity of p-hydroxybenzoic acid (common metabolite of paraben esters) and methylparaben in human breast cancer cell lines. *J. Appl. Toxicol.* **2005**, *25*, 301–309.
60. Bergfeld, W. F.; Belsito, D. V.; Klaassen, C. D.; Liebler, D. C.; Hill, R. A.; James, G.; Shank, R. C.; Slaga, T. J.; Snyder, P. W.; Scientific, S. *Amended Safety Assessment of Parabens as Used in Cosmetics*; Washington, D. C., 2018.
61. Kaur, H.; Hippargi, G.; Pophali, G. R.; Bansiwali, A. K. Treatment methods for removal of pharmaceuticals and personal care products from domestic wastewater. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*; Vara Prasad, M. N.; Vithanage, M.; Kapley, A., Eds.; Elsevier Inc., 2019; pp. 129–150.
62. Kwarciak-Kozłowska, A. Removal of pharmaceuticals and personal care products by ozonation, advance oxidation processes, and membrane separation. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*; Vara Prasad, M. N.; Vithanage, M.; Kapley, A., Eds.; Elsevier Inc., 2019; pp. 151–171.
63. Morone, A.; Mulay, P.; Kamble, S. P. Removal of pharmaceutical and personal care products from wastewater using advanced materials. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology*; Vara Prasad, M. N.; Vithanage, M.; Kapley, A., Eds.; Elsevier Inc., 2019; pp. 173–212.
64. Katsigiannis, A.; Noutsopoulos, C.; Mantziaras, J.; Gioldasi, M. Removal of emerging pollutants through Granular Activated Carbon. *Chem. Eng. J.* **2015**, *280*, 49–57.
65. Rossner, A.; Snyder, S. A.; Knappe, D. R. U. Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. *Water Res.* **2009**, *43*, 3787–3796.
66. Álvarez, M. A.; Ruidíaz-Martínez, M.; Cruz-Quesada, G.; López-Ramón, M. V.; Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M.; Mota, A. J. Removal of parabens from water by UV-driven advanced oxidation processes. *Chem. Eng. J.* **2020**, *379*, 122334.
67. Chen, Y.; Deng, P.; Xie, P.; Shang, R.; Wang, Z.; Wang, S. Heat-activated persulfate oxidation of methyl- and ethyl-parabens: Effect, kinetics, and mechanism. *Chemosphere* **2017**, *168*, 1628–1636.
68. Tay, K. S.; Rahman, N. A.; Abas, M. R. Bin Kinetic studies of the degradation of parabens in aqueous solution by ozone oxidation. *Environ. Chem. Lett.* **2010**, *8*, 331–337.
69. Hernández-Leal, L.; Temmink, H.; Zeeman, G.; Buisman, C. J. N. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Res.* **2011**, *45*, 2887–2896.
70. Ran, J.; Li, M.; Zhang, C.; Xue, F.; Tao, M.; Zhang, W. Synergistic adsorption for parabens by an amphiphilic functionalized polypropylene fiber with tunable surface microenvironment. *ACS Omega* **2020**, *5*, 2920–2930.
71. Mashile, G. P.; Mpupa, A.; Nqombolo, A.; Dimpe, K. M.; Nomngongo, P. N. Recyclable

magnetic waste tyre activated carbon-chitosan composite as an effective adsorbent rapid and simultaneous removal of methylparaben and propylparaben from aqueous solution and wastewater. *J. Water Process Eng.* **2020**, 33, 101011.

72. Chin, Y. P.; Mohamad, S.; Abas, M. R. Bin Removal of parabens from aqueous solution using B-cyclodextrin cross-linked polymer. *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, 11, 3459–3471.

73. Oliveira, F. F. De; Moura, K. O.; Costa, L. S.; Vidal, C. B.; Loiola, A. R.; Nascimento, R. F. Reactive adsorption of parabens on synthesized micro- and mesoporous silica from coal fly ash: pH effect on the modification process. *ACS Omega* **2020**, 5, 3346–3357.

74. Chen, H. W.; Chiou, C. S.; Chang, S. H. Comparison of methylparaben, ethylparaben and propylparaben adsorption onto magnetic nanoparticles with phenyl group. *Powder Technol.* **2017**, 311, 426–431.

75. Mallek, M.; Chtourou, M.; Portillo, M.; Monclús, H.; Walha, K.; Salah, A. ben; Salvadó, V. Granulated cork as biosorbent for the removal of phenol derivatives and emerging contaminants. *J. Environ. Manage.* **2018**, 223, 576–585.

76. Mailler, R.; Gasperi, J.; Coquet, Y.; Deshayes, S.; Zedek, S.; Cren-Olivé, C.; Cartiser, N.; Eudes, V.; Bressy, A.; Caupos, E.; Moilleron, R.; Chebbo, G.; Rocher, V. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* **2014**, 72, 315–330.

77. Delgado, N. Y.; Capparelli, A. L.; Marino, D. J.; Navarro, A. F.; Peñuela, G. A.; Ronco, A. E. Adsorption of pharmaceuticals and personal care products on granular activated carbon. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* **2016**, 6, 183–200.

78. Atheba, P.; Allou, N. G. B.; Drogui, P.; Trokourey, A. Adsorption Kinetics and Thermodynamics Study of Butylparaben on Activated Carbon Coconut Based. *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.* **2018**, 8, 39–57.

79. Bernal-Romero del Hombre Bueno, M. de los Á.; Boluda-Botella, N.; Prats Rico, D. Removal of emerging pollutants in water treatment plants: adsorption of methyl and propylparaben onto powdered activated carbon. *Adsorption* **2019**, 25, 983–999.

80. Bernal, V.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C.; Balsamo, M.; Erto, A. Mechanisms of Methylparaben Adsorption onto Activated Carbons: Removal Tests Supported by a Calorimetric Study of the Adsorbent–Adsorbate Interactions. *Molecules* **2019**, 24, 413.

81. Húmpola, P. D. Estudio de la adsorción de compuestos biorrefractarios en soluciones acuosas, Universidad Nacional del Litoral, 2013.

82. Aylas Orejón, E. J. Estudio de la adsorción de fenol, 4-nitrofenol y 4-clorofenol utilizando carbón activado modificado con cobre, Pontificia Universidad Católica del Perú, 2018.

83. Bansal, R.; Goyal, M. Activated Carbon Adsorption from Solutions. In *Activated Carbon Adsorption*; CRC Press. Taylor & Francis Group: New York, 2005; pp. 145–199.

84. Martín Martínez, J. M. Evaluación de superficies de carbones. In *Adsorción física de gases y vapores por carbones*; Universidad de Alicante: Alicante, 1990; pp. 5–84.

85. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon*; Elsevier Ltd, 2006.

86. Kaur, H.; Bansawal, A.; Hippargi, G.; Pophali, G. R. Effect of hydrophobicity of pharmaceuticals and personal care products for adsorption on activated carbon: Adsorption isotherms, kinetics and mechanism. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, 25, 20473–20485.

87. Limousin, G.; Gaudet, J. P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthès, V.; Krimissa, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochemistry* **2007**, 22, 249–275.

88. Kipling, J. J. *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*; Academic Press, 1965.

89. Shahbeig, H.; Bagheri, N.; Ghorbanian, S. A.; Hallajisani, A.; Poorkarimi, S. A new

adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. *World J. Model. Simul.* **2013**, 9, 243–254.

90. Do, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*; Imperial College Press: London, 1998; Vol. 2.

91. Yang, C. hai Statistical mechanical study on the Freundlich isotherm equation. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 208, 379–387.

92. Driss Alami, S. Ben Aprovechamiento de hueso de aceituna. Biosorción de iones metálicos, Universidad de Granada, 2010.

93. Annadurai, G.; Ling, L.; Lee, J. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 152, 337–346.

94. Liu, Y. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, 61, 229–242.

95. Tseng, R.; Wu, F. Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 155, 277–287.

96. Çeçen, F.; Aktas, Ö. *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*; John Wiley & Sons, 2012.

97. Ho, Y.; Ng, J.; McKay, G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *Sep. Purif. Methods* **2000**, 29, 189–232.

98. Tseng, R. L.; Wu, F. C.; Juang, R. S. Characteristics and applications of the Lagergren's first-order equation for adsorption kinetics. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2010**, 41, 661–669.

99. Wu, F. C.; Tseng, R. L.; Huang, S. C.; Juang, R. S. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review. *Chem. Eng. J.* **2009**, 151, 1–9.

100. Ho, Y.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* **1999**, 34, 451–465.

101. Tseng, R.; Tseng, S.; Wu, F. Preparation of high surface area carbons from corncob with KOH etching plus CO₂ gasification for the adsorption of dyes and phenols from water. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, 279, 69–78.

102. Ho, Y. S.; McKay, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Saf. Environ. Prot.* **1998**, 76, 332–340.

103. Avrami, M. Kinetics of phase change. I General Theory. *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103–1112.

104. Cardoso, N. F.; Pinto, R. B.; Lima, E. C.; Calvete, T.; Amavisca, C. V.; Royer, B.; Cunha, M. L.; Fernandes, T. H. M.; Pinto, I. S. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination* **2011**, 269, 92–103.

105. Wu, F.; Tseng, R.; Juang, R. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Res.* **2001**, 35, 613–618.

106. Martín Martínez, J. M. Grafito y Carbones. In *Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones*; Universidad de Alicante: Alicante, 1990; pp. 1–39.

107. Stoeckli, H. F. Microporous carbons and their characterization: The present state of the art. *Carbon N. Y.* **1990**, 28, 1–6.

108. Martín Martínez, J. M. Generalidades Sobre Adsorción Física de Gases y Vapores en Carbones. In *Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones*; Universidad de Alicante: Alicante, 1990; pp. 5–40.

109. Daud, W. M. A. W.; Houshamnd, A. H. Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. *J. Nat. Gas Chem.* **2010**, 19, 267–279.

110. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 76–77, 271–294.

111. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; Llewellyn, P.; Maurin, G. *Adsorption by*

Powders and Porous Solids; 2nd ed.; Elsevier Ltd, 2014.

112. Aburub, A.; Wurster, D. E. Phenobarbital interactions with derivatized activated carbon surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *296*, 79–85.

113. Boehm, H. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. *Carbon N. Y.* **2002**, *40*, 145–149.

114. Bandoz, T. J.; Ania, C. O. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. In *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*; Bandoz, T. J., Ed.; Elsevier Ltd, 2006; Vol. 7, pp. 159–229.

115. Iwasaki, S.; Fukuhara, T.; Abe, I.; Yanagi, J.; Mouri, M.; Iwashima, Y.; Tabuchi, T.; Shinohara, O. Adsorption of alkylphenols onto microporous carbons prepared from coconut shell. *Synth. Met.* **2002**, *125*, 207–211.

116. Torrellas, S. Á.; García Lovera, R.; Escalona, N.; Sepúlveda, C.; Sotelo, J. L.; García, J. Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* **2015**, *279*, 788–798.

117. Attia, A.; Girgis, B.; Fathy, N. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies. *Dye. Pigment.* **2008**, *76*, 282–289.

118. Guo, Y.; Yang, S.; Fu, W.; Qi, J.; Li, R.; Wang, Z.; Xu, H. Adsorption of malachite green on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon. *Dye. Pigment.* **2003**, *56*, 219–229.

119. López Torres, J. M. Estudio preliminar para la producción y caracterización de carbón activado a partir del cuesco de palma africana y uso en la decoloración de aceites vegetales, Universidad de la Sabana, 2001.

120. Mejía Miranda, O. M.; Patiño Villamizar, S. R. Aprovechamiento de los residuos de la industria palmera mediante la obtención de carbón activado a escala laboratorio, Universidad Industrial de Santander, 2006.

121. Abdullah, N.; Sulaiman, F. The Oil Palm Wastes in Malaysia. In *Biomass Now - Sustainable Growth and Use*; Miodrag Darko Matovic, Ed.; Queen's University: Canada, 2013; pp. 75–100.

122. Ruiz, R.; Romero, H. M. The Growth Of The Oil Palm Industry In Colombia. **2011**.

123. Ruiz, H. a; Zambrano, M. a; Giraldo, L. Production and characterisation of activated carbon from oil-palm shell for carboxylic acid. *Orient. J. Chem.* **2015**, *31*, 753–762.

124. Nizamuddin, S.; Jayakumar, N. S.; Sahu, J. N.; Ganesan, P.; Bhutto, A. W.; Mubarak, N. M. Hydrothermal carbonization of oil palm shell. *Korean J. Chem. Eng.* **2015**, *32*, 1789–1797.

125. Daud, W. M. A. W.; Ali, W. S. W. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. *Bioresour. Technol.* **2004**, *93*, 63–69.

126. Jung, S. H.; Oh, S. J.; Choi, G. G.; Kim, J. S. Production and characterization of microporous activated carbons and metallurgical bio-coke from waste shell biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2014**, *109*, 123–131.

127. González-García, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 1393–1414.

128. Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, *241*, 15–25.

129. Erfanifar, E.; Jahanjo, V.; Kasalkhe, N.; Erfanifar, E. Acute toxicity test of Zinc Chloride (ZnCl₂) in sobaity seabream (Sparidebtex hasta). *Res. Mar. Sci.* **2016**, 47–51.

130. Lee, L. Z.; Ahmad Zaini, M. A. Metal chloride salts in the preparation of activated

- carbon and their hazardous outlook. *Desalin. Water Treat.* **2015**, 57, 16078–16085.
131. Molina-Sabio, M.; Pérez, V.; Rodríguez-Reinoso, F. Impregnation of activated carbon with chromium and copper salts: Effect of porosity and metal content. *Carbon N. Y.* **1994**, 32, 1259–1265.
132. Gryglewicz, G.; Lorenc-Grabowska, E. Mesoporous activated carbons from Ca and Fe exchanged sub-bituminous and bituminous coals. *Carbon N. Y.* **2004**, 42, 688–691.
133. Juárez-Galán, J. M.; Silvestre-Albero, A.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. Synthesis of activated carbon with highly developed “mesoporosity.” *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 117, 519–521.
134. Liu, L.; Sun, J.; Cai, C.; Wang, S.; Pei, H.; Zhang, J. Corn stover pretreatment by inorganic salts and its effects on hemicellulose and cellulose degradation. *Bioresour. Technol.* **2009**, 100, 5865–5871.
135. Mondal, P.; Majumder, C. B.; Mohanty, B. Removal of trivalent arsenic (As(III)) from contaminated water by calcium chloride (CaCl₂)-impregnated rice husk carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 2550–2557.
136. Rufford, T. E.; Hulicova-Jurcakova, D.; Zhu, Z.; Lu, G. Q. A comparative study of chemical treatment by FeCl₃, MgCl₂, and ZnCl₂ on microstructure, surface chemistry, and double-layer capacitance of carbons from waste biomass. *J. Mater. Res.* **2010**, 25, 1451–1459.
137. Kirsh, Y.; Yariv, S.; Shoval, S. Kinetic analysis of thermal dehydration and hydrolysis of MgCl₂·6H₂O by DTA and TG. *J. Therm. Anal.* **1987**, 32, 393–408.
138. Huang, Q.; Lu, G.; Wang, J.; Yu, J. Thermal decomposition mechanisms of MgCl₂·6H₂O and MgCl₂·H₂O. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, 91, 159–164.
139. Rongti, L.; Wei, P.; Sano, M.; Li, J. Kinetics of reduction of magnesia with carbon. *Thermochim. Acta* **2002**, 390, 145–151.
140. Acevedo, S.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Adsorption of CO₂ onto activated carbons prepared by chemical activation with metallic salts. *Int. J. Chem. React. Eng.* **2017**, 15, 1–11.
141. Ryu, Z.; Zheng, J.; Wang, M.; Zhang, B. Nitrogen adsorption studies of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 230, 312–319.
142. Rios, R. V. R. A.; Silvestre-Albero, J.; Sepúlveda-Escribano, A.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Kinetic restrictions in the characterization of narrow microporosity in carbon materials. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 3803–3805.
143. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 1051–1069.
144. Gregg, S. J.; Jacobs, J. An examination of the Adsorption Theory of Brunauer, Emmett and Teller and Brunauer, Deming, Deming and Teller. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, 574–588.
145. Chiou, C. Fundamentals of the Adsorption Theory. In *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*; John Wiley & Sons, Inc, 2002; pp. 39–52.
146. Kraehenbuehl, F.; Stoeckli, H. F.; Addoun, A.; Ehrburger, P.; Donnet, J. B. The use of immersion calorimetry in the determination of micropore distribution of carbons in the course of activation. *Carbon N. Y.* **1986**, 24, 483–488.
147. Stoeckli, F.; López-Ramón, M.; Hugli-Cleary, D.; Guillot, A. Micropore sizes in activated carbons determined from the Dubinin–Radushkevich equation. *Carbon N. Y.* **2001**, 39, 1115–1116.
148. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Lewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, K. *Adsorption by powders*

- and porous solids: *Principles, methodology and applications*; Elsevier: Netherlands, 2013.
149. Caguiat, J. N.; Kirk, D. W.; Jia, C. Q. Uncertainties in characterization of nanoporous carbons using density functional theory-based gas physisorption. *Carbon N. Y.* **2014**, *72*, 47–56.
150. Neimark, A. V.; Lin, Y.; Ravikovitch, P. I.; Thommes, M. Quenched solid density functional theory and pore size analysis of micro-mesoporous carbons. *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 1617–1628.
151. Gor, G. Y.; Thommes, M.; Cychosz, K. A.; Neimark, A. V. Quenched solid density functional theory method for characterization of mesoporous carbons by nitrogen adsorption. *Carbon N. Y.* **2012**, *50*, 1583–1590.
152. Thommes, M.; Cychosz, K. A.; Neimark, A. V. Advanced Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Carbons. In *Novel Carbon Adsorbents*; Elsevier, 2012; pp. 107–139.
153. Contescu, A.; Contescu, C.; Putyera, K.; Schwarz, J. Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration. *Carbon N. Y.* **1997**, *35*, 83–94.
154. Goertzen, S.; Thériault, K.; Oickle, A.; Tarasuk, A.; Andreas, H. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon N. Y.* **2010**, *48*, 1252–1261.
155. Menéndez, J.; Illán, M.; León, C.; Radovic, L. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon N. Y.* **1995**, *33*, 1655–1657.
156. Noh, S.; Schwarz, A. Estimation of point zero charge of simple oxides by mass titration. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *130*, 157–164.
157. Morán, D. O. Modificación química de carbones activados con ácidos minerales, Universidad de Extremadura, 2016.
158. Rodríguez-Estupiñán, J. P. Comparación de las interacciones energéticas de SBA-15, carbones mesoporosos organizados y carbones modificados químicamente en la adsorción de metales desde solución acuosa, Universidad Nacional de Colombia, 2016.
159. Figueiredo, J. .; Pereira, M. F. .; Freitas, M. M. .; Órfão, J. J. . Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon N. Y.* **1999**, *37*, 1379–1389.
160. Bandosz, T. J.; Jagiello, J.; Contescu, C.; Schwarz, J. A. Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions. *Carbon N. Y.* **1993**, *31*, 1193–1202.
161. Arias, J. M.; Paternina, E.; Barragán, D. Adsorción física sobre sólidos: Aspectos termodinámicos. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1350–1355.
162. Lima, E. C.; Hosseini-Bandegharai, A.; Moreno-Piraján, J. C.; Anastopoulos, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J. Mol. Liq.* **2019**, *273*, 425–434.
163. Liu, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 1981–1985.
164. Ghosal, P. S.; Gupta, A. K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *J. Mol. Liq.* **2016**, *225*, 137–146.
165. Erbil, H. . *Surface Chemistry Of Solid and Liquid Interfaces*; Blackwell Publishing Ltd.: Malden, USA, 2006.
166. Moreno-Piraján, J. C.; Giraldo, L. Determination of the Immersion Enthalpy of Activated Carbon By Microcalorimetry of the Heat Conduction. *Instrum. Sci. Technol.* **2000**, *28*, 171–178.
167. Silvestre-Albero, J.; Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A.; Rodríguez-

- Reinoso, F. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, *187*, 151–165.
168. Stoeckli, F.; Centeno, T. A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon N. Y.* **1997**, *35*, 1097–1100.
169. Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Relation between immersion enthalpies of activated carbons in different liquids, textural properties, and phenol adsorption. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *117*, 1517–1523.
170. Rouquerol, J.; Rouquerol, F.; Llewellyn, P.; Maurin, G.; Sing, K. Adsorption at the liquid-solid interface: Thermodynamics and methodology. In *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*; Academic Press, 2013; pp. 118–157.
171. Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; López-Ramón, M. V. Distribution of surface oxygen complexes on activated carbons from immersion calorimetry, titration and temperature-programmed desorption techniques. *Carbon N. Y.* **2001**, *39*, 2235–2237.
172. Menéndez, J. A. On the use of calorimetric techniques for the characterization of carbons: A brief review. *Thermochim. Acta* **1998**, *312*, 79–86.
173. Denoyel, R.; Rouquerol, F.; Rouquerol, J. Porous texture and surface characterization from liquid-solid interactions: Immersion calorimetry and adsorption from solution. In *Adsorption by Carbons*; Elsevier Ltd, 2008; pp. 273–300.
174. Briceño Gamba, N. O. Características de las interacciones tipo donador-aceptor en los carbones activados y su influencia en el proceso de adsorción, Universidad Nacional de Colombia, 2006.
175. Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C.; Huertas, J. I. Heat Conduction Micro-Calorimeter With Metallic Reaction Cell and Improved Heat Flux Sensing System. *Instrum. Sci. Technol.* **2002**, *30*, 177–186.
176. Vargas, D. P.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Calorimetric study of the CO₂ adsorption on carbon materials. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *117*, 1299–1309.
177. Bernal Fernández, V. Adsorción de compuestos de uso farmacéutico sobre carbones activados granulares con diferente química superficial: aspectos termodinámicos de las interacciones sólido-líquido, Universidad Nacional de Colombia, 2018.
178. Moreno-Marengo, A. R.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Relación entre la capacidad de adsorción y la entalpía de inmersión de carbones activados modificados químicamente en soluciones acuosas de metilparabeno. *Afinidad LXXVI* **2019**, *587*, 213–220.
179. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Assessment of Mesoporosity. In *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Elsevier Ltd, 2014; pp. 191–213.
180. Guo, J.; Lua, A. C. Characterization of adsorbent prepared from oil-palm shell by CO₂ activation for removal of gaseous pollutants. *Mater. Lett.* **2002**, *55*, 334–339.
181. Silvestre-Albero, A.; Gonçalves, M.; Itoh, T.; Kaneko, K.; Endo, M.; Thommes, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Silvestre-Albero, J. Well-defined mesoporosity on lignocellulosic-derived activated carbons. *Carbon N. Y.* **2012**, *50*, 66–72.
182. Paredes-Laverde, M.; Salamanca, M.; Silva-Agredo, J.; Manrique-Losada, L.; Torres-Palma, R. A. Selective removal of acetaminophen in urine with activated carbons from rice (*Oryza sativa*) and coffee (*Coffea arabica*) husk: Effect of activating agent, activation temperature and analysis of physical-chemical interactions. *J. Environ. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 1–12.
183. Lua, A. C.; Yang, T. Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *274*, 594–601.
184. Thommes, M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials. *Chemie-Ingenieur-Technik* **2010**, *82*, 1059–1073.

185. Vargas, D. P.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Characterisation of granular activated carbon prepared by activation with CaCl_2 by means of gas adsorption and immersion calorimetry. *Adsorption* **2016**, *22*, 717–723.
186. Carvajal-Bernal, A. M. Estudio termodinámico de la adsorción de hidrocarburos lineales y compuestos fenólicos sobre carbones activados, Universidad Nacional de Colombia, 2018.
187. Vargas, D. P.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. CO_2 adsorption on activated carbon honeycomb-monoliths: A comparison of Langmuir and Tóth models. *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, *13*, 8388–8397.
188. Vargas, D. P.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Calorimetric study of activated carbons impregnated with CaCl_2 . *Open Chem.* **2015**, *13*, 683–688.
189. Moreno-Marengo, A. R.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Adsorption of n-butylparaben from aqueous solution on surface of modified granular activated carbons prepared from African palm shell. Thermodynamic study of interactions. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 103969.
190. Inagaki, M.; Kobayashi, S.; Kojin, F.; Tanaka, N.; Morishita, T.; Tryba, B. Pore structure of carbons coated on ceramic particles. *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 3153–3158.
191. Vassilev, S.; Baxter, D.; Andersen, L.; Vassileva, C.; Morgan, T. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* **2012**, *94*, 1–33.
192. Strelko, V.; Malik, D. J.; Streat, M. Characterisation of the surface of oxidised carbon adsorbents. *Carbon N. Y.* **2002**, *40*, 95–104.
193. Salame, I. I.; Bandosz, T. J. Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *240*, 252–258.
194. Gorgulho, H. F.; Mesquita, J. P.; Gonçalves, F.; Pereira, M. F. R.; Figueiredo, J. L. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. *Carbon N. Y.* **2008**, *46*, 1544–1555.
195. da Silva, W. L.; Salomão, A. A.; Vila, M. M.; Tubino, M. Influence of water and ultraviolet irradiation on the induction period of the oxidation of biodiesel. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**, *28*, 676–680.
196. Montes-Morán, M. A.; Suárez, D.; Menéndez, J. A.; Fuente, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 1219–1225.
197. Sahira, J.; Mandira, A.; Bhadra Prasad, P.; Raja Ram, P. Effects of activating agents on the activated carbons prepared from Lapsi Seed Stone. *Res. J. Chem. Sci.* **2013**, *3*, 19–24.
198. Moreno-Pirajan, J. C.; Giraldo, L. Study of carbon foams synthesized by the pyrolysis of wastes coconut shells of african palm at different conditions and use of immersion calorimetry as a tool for characterization. *Orient. J. Chem.* **2013**, *29*, 877–887.
199. Wang, G.; Dou, B.; Zhang, Z.; Wang, J.; Liu, H.; Hao, Z. Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon. *J. Environ. Sci. (China)* **2015**, *30*, 65–73.
200. Kiselev, A. V. Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces. *Discuss. Faraday Soc.* **1965**, *40*, 205–218.
201. Lopez-Ramon, M. V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marin, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon N. Y.* **1999**, *37*, 1215–1221.
202. López-Ramón, M. V.; Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F. Specific and non-specific interactions of water molecules with carbon surfaces from immersion calorimetry. *Carbon N. Y.* **2000**, *38*, 825–829.

203. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M.; González, M. T. Effect of oxygen surface groups on the immersion enthalpy of activated carbons in liquids of different polarity. *Langmuir* **1997**, *13*, 2354–2358.
204. Barton, S. S.; Evans, M. J. B.; Halliop, E.; MacDonald, J. a. F. Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. *Carbon N. Y.* **1997**, *35*, 1361–1366.
205. Stoeckli, F.; Lavanchy, A. The adsorption of water by active carbons, in relation to their chemical and structural properties. *Carbon N. Y.* **2000**, *38*, 475–477.
206. Nasuha, N.; Hameed, B. H.; Din, A. T. M. Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *175*, 126–132.
207. Hamdaoui, O.; Naffrechoux, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 381–394.
208. Stoeckli, F.; López-Ramón, M. V.; Moreno-Castilla, C. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions, by activated carbons, described by the Dubinin-Astakhov equation. *Langmuir* **2001**, *17*, 3301–3306.
209. Bernal, V.; Erto, A.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Effect of solution pH on the adsorption of paracetamol on chemically modified activated carbons. *Molecules* **2017**, *22*, 1–14.
210. Chin, Y. P. Adsorption of parabens in aqueous solution onto β -cyclodextrin cross-linked polymer, University of Malaya, 2013.
211. Carvajal-Bernal, A. M.; Gómez-Granados, F.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. A study of the interactions of activated carbon-phenol in aqueous solution using the determination of immersion enthalpy. *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 843.
212. Sotelo, J. L.; Rodríguez, A. R.; Mateos, M. M.; Hernández, S. D.; Torrellas, S. Á.; Rodríguez, J. G. Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials. *J. Environ. Sci. Heal., Part B Pestic. Food Contam. Agric. Wastes* **2012**, *47*, 640–652.
213. Tran, H. N.; You, S. J.; Hosseini-Bandegharai, A.; Chao, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res.* **2017**, *120*.
214. Forte, M.; Mita, L.; Perrone, R.; Rossi, S.; Argirò, M.; Mita, D. G.; Guida, M.; Portaccio, M.; Godievargova, T.; Ivanov, Y.; Tamer, M. T.; Omer, A. M.; Mohy Eldin, M. S. Removal of methylparaben from synthetic aqueous solutions using polyacrylonitrile beads: kinetic and equilibrium studies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24*, 1270–1282.
215. Amézquita-Marroquín, C. P.; Torres-Lozada, P.; Giraldo, L.; Húmpola, P. D.; Rivero, E.; Poon, P. S.; Matos, J.; Moreno-Piraján, J. C. Sustainable production of nanoporous carbons: Kinetics and equilibrium studies in the removal of atrazine. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *562*, 252–267.
216. Cardoso, N.; Lima, E.; Calvete, T.; Pinto, I.; Amavisca, C.; Fernandes, T.; Pinto, R.; Alencar, W. Application of acai stalks as biosorbents for the removal of the dyes reactive Black 5 and Reactive Orange 16 from aqueous solution. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 1857–1868.
217. Royer, B.; Cardoso, N. F.; Lima, E. C.; Vaggetti, J. C. P.; Simon, N. M.; Calvete, T.; Veses, R. C. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-Kinetic and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 1213–1222.
218. Oladoja, N. A. A critical review of the applicability of Avrami fractional kinetic equation in adsorption-based water treatment studies. *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57*, 15813–15825.

219. Jansson, M.; Guibal, E.; Roussy, J.; Delanghe, B.; Le Cloirec, P. Vanadium (IV) sorption by chitosan: Kinetics and equilibrium. *Water Res.* **1996**, *30*, 465–475.
220. Srihari, V.; Das, A. The kinetic and thermodynamic studies of phenol-sorption onto three agro-based carbons. *Desalination* **2008**, *225*, 220–234.
221. Fontecha-Cámara, M. A.; López-Ramón, M. V.; Álvarez-Merino, M. A.; Moreno-Castilla, C. About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber. *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 2335–2338.
222. Bernal, V.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Thermodynamic study of the interactions of salicylic acid and granular activated carbon in solution at different pHs. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2018**, *36*, 833–850.
223. Saha, P.; Chowdhury, S. Insight Into Adsorption Thermodynamics. In *Thermodynamics*; InTech, 2011; pp. 349–364.
224. Emeniru, D.; Onukwuli, O.; DouyeWodu, P.; Okoro, B. The Equilibrium and Thermodynamics of Methylene Blue Uptake onto Ekowe Clay; Influence of Acid Activation and Calcination. *Int. J. Eng. Appl. Sci.* **2015**, *2*, 257933.
225. Coughlin, R. W.; Ezra, F. S. Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon. *Environ. Sci. Technol.* **1968**, *2*, 291–297.
226. Mattson, J. S.; Mark, H. B.; Malbin, M. D.; Weber, W. J.; Crittenden, J. C. Surface chemistry of active carbon: Specific adsorption of phenols. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, *31*, 116–130.
227. Hadi Madani, S.; Hu, C.; Silvestre-Albero, A.; Biggs, M. J.; Rodríguez-Reinoso, F.; Pendleton, P. Pore size distributions derived from adsorption isotherms, immersion calorimetry, and isosteric heats: A comparative study. *Carbon N. Y.* **2016**, *96*, 1106–1113.
228. Lorenc-Grabowska, E. Effect of micropore size distribution on phenol adsorption on steam activated carbons. *Adsorption* **2016**, *22*, 599–607.
229. Nicholson, D.; Quirke, N. *The role of isosteric enthalpy of adsorption in micropore characterisation: A simulation study*; Elsevier Masson SAS, 2000; Vol. 128.
230. Giraldo, L.; Rodríguez-Estupiñán, P.; Moreno-Piraján, J. C. Isosteric Heat: Comparative Study between Clausius–Clapeyron, CSK and Adsorption Calorimetry Methods. *Processes* **2019**, *7*, 203.
231. Terzyk, A. P. Molecular properties and intermolecular forces-factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 9–29.
232. Podkościelny, P.; Nieszporek, K. Adsorption of phenols from aqueous solutions: Equilibria, calorimetry and kinetics of adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 282–291.
233. Mestre, A. S.; Pires, J.; Nogueira, J. M. F.; Parra, J. B.; Carvalho, A. P.; Ania, C. O. Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution: Role of surface chemistry and pore structure. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 1720–1726.
234. Bernal, V.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. Physicochemical Properties of Activated Carbon: Their Effect on the Adsorption of Pharmaceutical Compounds and Adsorbate–Adsorbent Interactions. *C J. Carbon Res.* **2018**.
235. Essandoh, M.; Kunwar, B.; Pittman, C. U.; Mohan, D.; Mlsna, T. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chem. Eng. J.* **2015**, *265*, 219–227.
236. Moreno-Piraján, J. C.; Giraldo, L. Immersion Calorimetry Applied to the Study of the Adsorption of Phenolic Derivatives onto Activated Carbon Obtained by Pyrolysis of Potato Peel. *Mater. Express* **2012**, *2*, 121–129.

